I.

Synthese von Diphenyl-Pyridazinderivaten.

II.

Über colloidales Chlor-Brom und Jodnatrium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND.BAU. BIBL.

vorgelegt von

Gustav Kühn
aus Haspe (Westf.).

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 1908.

Erlangen.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1908.

112

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0085

I.

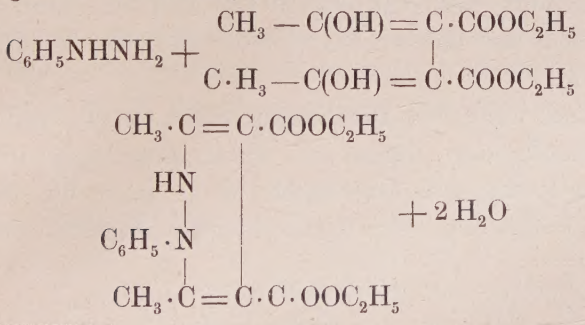
Synthese von Diphenyl-Pyridazinderivaten.

Allgemeiner Teil.

Die Pyridazine gehören zu den heterocyklischen Verbindungen; sie besitzen einen geschlossenen Ring, im welchem als Glieder desselben zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatome vorhanden sind. Heterocyklische Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen werden Diazine genannt. Je nach der Stellung der beiden Stickstoffatome sind drei isomere Formen denkbar.

Pyridazine 1,2, Pyrimidine 1,3 und Pyrazine 1,4.

Der Name Pyridazin ist von Knorr für diesen Ring angegeben. Er hatte[1]) aus Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin ein Kondensationsprodukt erhalten, in welchem er obigen Atomkomplex vermutete. Den Körper nannte er Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester. Diesen Prozeß erläutert folgende Strukturformel:



1) Ber. chem. Ges. 18, 304, 1568.

Auf Grund weiterer Untersuchungen jedoch bezeichnete Knorr[1]) ihn als den isomeren Phenylamidodimethylpyrroldicarbonsäureester.

$$C_6H_5NHNH_2 + \begin{matrix} C\cdot H_3 - C(OH) = C\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3\cdot C(OH) = C\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$C_6H_5NHN\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} CH_3 - C = COOC_2H_5 \\ | \\ C = C\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat und substituierten Hydrazinen auf verschiedene andere γ-Diketone und γ-Diketonsäureester ist schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen. Je nach den Versuchsbedingungen und nach der Art der Ausgangsprodukte können die Reaktionen einen verschiedenen Verlauf nehmen und zur Bildung von Hydrazonen, Hydropyridazinderivaten, Hydropyridazonen und Amidopyrrolen führen.

Die ersten γ-Diketone und γ-Diketoncarbonsäureester sind schon vor Jahren von C. Paal dargestellt worden[2]).

Es waren dies das Acetophenonaceton (Phenacylaceton): $C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_2CH_2CO\cdot CH_3$ und seine Carbonsäureester und das Acetonylaceton: $CH_3CO\cdot CH_2CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Einen weiteren γ-Diketonsäureester, den Phenacylbenzoylessigester stellten C. Paal und S. Kapf[3]) dar aus Natriumbenzoylessigester und Phenacylbromid. Durch Verseifung des Phenacylbenzoylessigesters mit

1) Liebigs Annalen 246, 295.
2) Ber. chem. Ges. 17, 2759 und 18, 58.
3) Ber. chem. Ges. 21, 1485.

8%iger wässeriger Kalilauge erhielten sie unter Kohlensäureabspaltung neben Benzoësäure und Benzoylprozionsäure das γ-Diketon Diphenacyl[1]).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + KOH = \\[1em] C_6H_5\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle COOK}{\underset{|}{CH}}\cdot C\cdot H_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + C_2H_5OH = \\[1em] C_6H_5\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle COOK}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + HCl = \\[1em] C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + KCl + CO_2. \end{array}$$

Claus und Werner[2]) hatten schon früher dieselbe Substanz mittels der Friedel-Kraftschen Synthese aus Benzol und Succinylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot COCl \\ | \\ CH_2\cdot COCl \end{array} + 2\,C_6H_6 = \begin{array}{l} CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} + 2\,HCl$$

Die γ-Diketone und γ-Diketoncarbonsäureester können unter Umständen in Fufuran-Thiophen- und Pyrrolderivate übergehen. So erhält man aus Acetonylaceton durch Wasserabspaltung Dimethyl-Furfuran[3]):

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH = C\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} \\ |\qquad\qquad\; O \\ CH = C\!\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown CH_3. \end{array} \end{array}$$

---

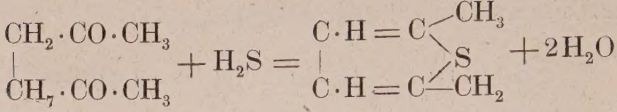
1) Ber. chem. Ges. 21, 3056.

2) Ber. chem. Ges. 20, 1374.

3) C. Paal, Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

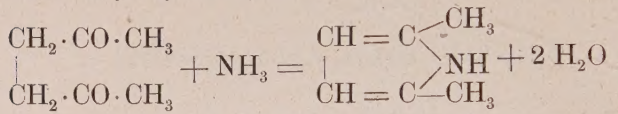
Durch Einwirkung von H_2S

Dimethyl-Thiophen[1]):



Durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Amminen

Dimethyl-Pyrrole[1]):



Während das bekannteste Hydrazinderivat, das Phenylhydrazin, mit den γ-Diketonen und ihren Estern in der Regel Mono- und Dihydrazone bildet, ist das Hydrazinhydrat zur Bildung heterocyklischer, ringförmiger Verbindungen befähigt. Diese heterocyklischen Verbindungen können entweder Pyridazinderivate oder Amidopyrrolabkömmlinge sein.

Bildung von Hydrazonen[1]).

Wie schon oben erwähnt, bilden sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonylaceton, Phenacylaceton, Diphinacyl u. s. w. Mono- und Di-Hydrazone.

So entsteht nach kurzem Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon des Acetonylacetons, dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man das Doppelketon mit

1) C. Paal, Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

einer wässerigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zusammenbringt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C - CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2. \\ \quad\; \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot N_2H \qquad\quad HN_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Phenacylaceton bildet mit der berechneten Menge Phenylhydrazin Phenacylacetonphenylhydrazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \\ \quad\;\; \| \\ HN_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{r} C_6H_5 \cdot COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CCH_3 \\ \| \quad \\ C_6H_5 \cdot N_2H \end{array}$$

mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht Dehydrophenacylacetonphenylhydrazon.

$$C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2\ H_2O.$$

Das Diphenacyl verbindet sich mit Phenylhydrazin bei Siedetemperatur zum Diphenacyldihydrazon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad\; HN_2 \cdot C_6H_5 \quad HN_2 \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Hydropyridazinderivate.

C. Paal[1]) erhielt aus Acetophenonaceton und Phenylhydrazin ein Kondensationsprodukt der Formel $C_{17}H_{16}N_2$, anscheinend ein Methylphenyldihydropyridazin.

A. Smith und Rausom[2]) stellten aus Desylacetophenon, dem $\alpha\beta$-Dibenzoylphenylaethan

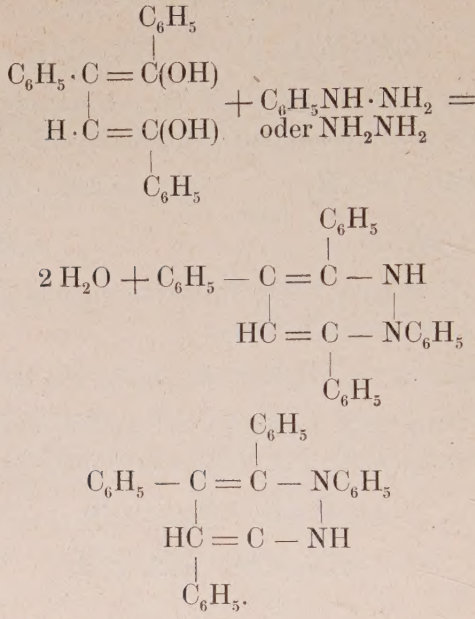
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (C_6H_5)$$

und dessen Analogen durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat die entsprechenden

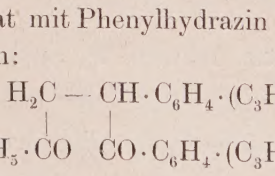
1) Ber. chem. Ges. 17, 914.

2) Liebigs Annalen 289, 313 und 325.

Hydropyridazine dar, die leicht in Pyridazinderivate übergehen. Die Kondensationen verlaufen in folgender Weise:



Jedoch wurde bei der Einwirkung von Hydrazin auch das um 2 Wasserstoffe ärmere Oxydationsprodukt und das Monohydrazid nebenbei erhalten. Ferner stellten Smith und Rausom[1]) das entsprechende Pyridazinderivat mit Phenylhydrazin dar aus Phenacyl-desoxycuminöin:

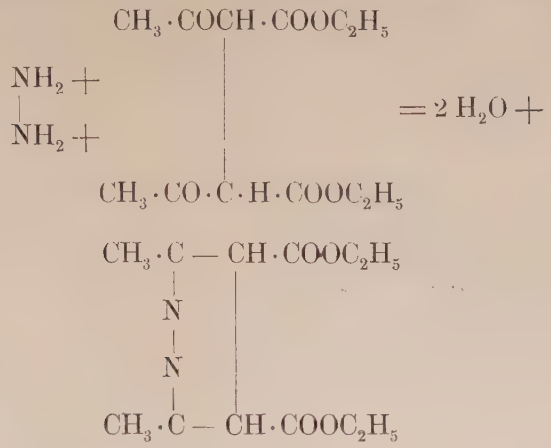


C. Paal und J. Ubber[2]), sowie zu gleicher Zeit Bülow erhielten aus Diacetbernsteinsäureester mit

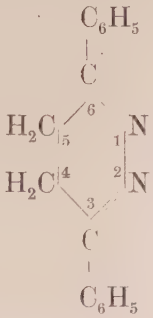
1) Liebigs Annalen 289, 321.

2) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1903.

Hydrazinhydrat den Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureäthylester.



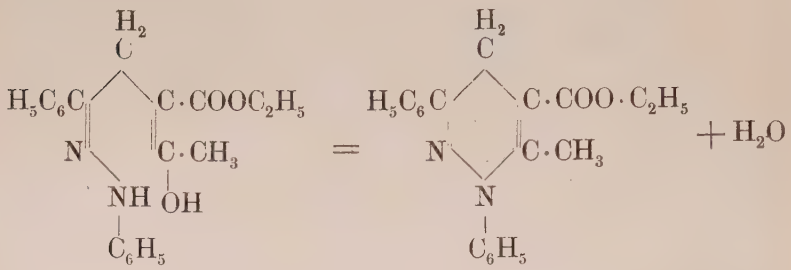
Ein Diphenyldihydropyridazin wurde von C. Paal und Denks[1]) aus Diphenacyl und Hydrazinhydrat gewonnen:



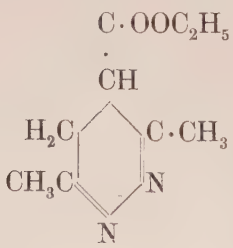
Borsche und Spannagel[2]) stellten ein Dihydropyridazin der aus Phenacylacetessigestermonophenylhydrazon, welches beim längeren Erhitzen ein Molekül

1) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1902.
2) Liebigs Annalen 331, 310.

Wasser verliert und in ein substituiertes Dihydropyridazin übergeht. Durch Verseifung des Esters und Zusatz von H·Cl wurde dann die 2-Methyl1,5-Diphenyl-Δ2,5-Dihydropyridazin-3-carbonsäure erhalten.

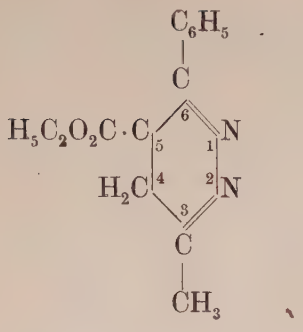


G. Korschun[1]) stellte 3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazin-4-monocarbonsäureester aus Diacetopropionsäureester + Hydrazinhydrat dar. Dieser Körper wurde zuerst von Bülow[2]) hergestellt und zu gleicher Zeit aucht von C. Paal und J. Ubber[3]).



C. Paal und O. Matzdorff[4]) bekamen Phenylmethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester aus Phenacylacetessigester und Hydrazinhydrat:

1) Ber. chem. Ges. 37, 2183.
2) Ber. chem. Ges. 35, 4313.
3) Ber. chem. Ges. 36, 501.
4) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1905.

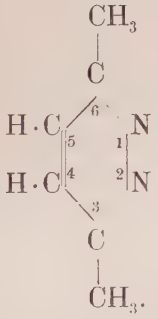


Pyridazinderivate.

Die Hydrapyridazine lassen sich durch Oxydation in die Pyridazine überführen, bei vielen findet dies schon durch den Sauerstoff der Luft statt. C. Paal[1]) und C. Koch stellten den Dimethylpyridazindicarbonsäureester rein dar aus dem Dihydroester durch Oxydation mit salpetriger Säure.

C. Paal und J. Ubber erhielten bei der Oxydation des 3,6-Dimithyl-4,5-Dihydropyridazin-4,5-Dicarbonsäureesters mit Salpetersäure obiges Produkt, das nicht erstarrte.

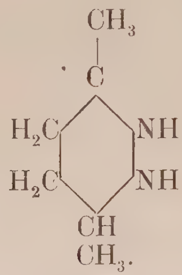
Durch Verseifung bekamen C. Paal und C. Koch[2]) die entsprechende Säure und aus dieser durch Erhitzen im Bombenrohr auf 200° mit 5% H·Cl das Dimethylpyridazin.



3,6 Dimethylpyridazin

1) Ber. chem. Ges. 36, 2538.
2) Ber. chem. Ges. 37, 4382.

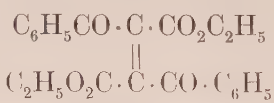
Durch energische Reduktion gewannen sie aus dem Dimethylpyridazin die Hexahydrobase:



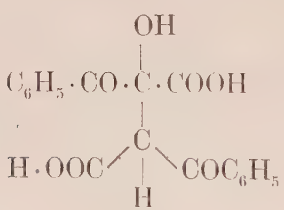
Auch aus ungesättigten γ-Diketonen können direkt Pyridazinderivate entstehen.

So gelangten C. Paal und H. Schulze[1]) durch Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters zur Dibenzoyläpfelsäure, aus der beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser die beiden isomeren symmetrischen Dibenzoylaethylene entstehen, wie folgende Formel zeigt.

I.

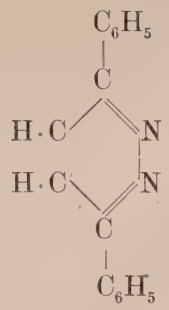


II.



1) Ber. chem. Ges. 33, 3790.

III. cis $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH$ trans $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH$ $HC \cdot CO \cdot C_6H_5$



Durch Behandeln dieser beiden Dibenzoyläthylene in Eisessiglösung mit Hydrazinhydrat gelangten sie zum 3,6-Diphenylpyridazin. Hierbei zeigte es sich, daß die cis-Konfiguration schon in der Kälte leicht und quantitativ mit Hydrazinhydrat reagierte, während man aus der trans-Konfiguration erst in der Wärme und in mäßiger Ausbeute zum Pyridazinderivat kam.

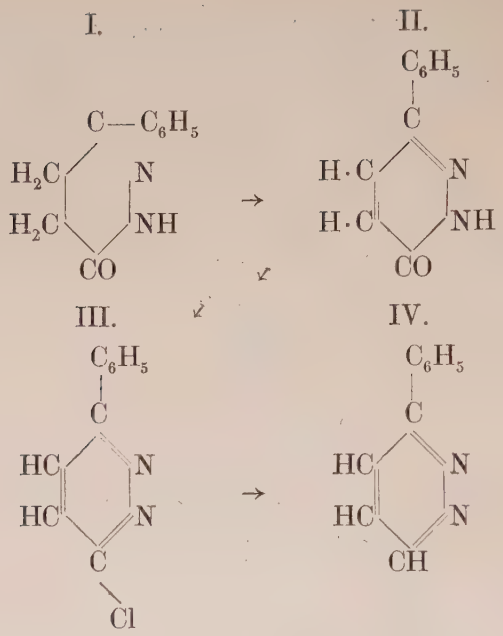
Gabriel[1]) und seine Schüler gelangten aus p-Ketocarbonsäuren zu den Pyridazinen.

Durch Behandeln von Benzoylpropionsäure

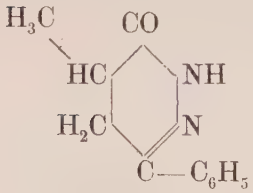
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

mit Hydrazinhydrat erhielt dieser Forscher Phenylpyridazinon, das durch Einwirkung von Brom in das Pyridazon und dieses mit Phosphoroxychlorid in Phenylchlorpyridazin übergeführt wurde. Durch Reduktion mit HJ gelangte er dann zum Phenylpyridazin, wie folgende Formeln zeigen:

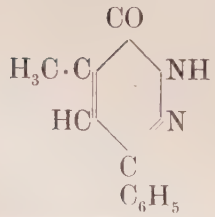
1) Ber. chem. Ges. 32, 3796.



Diesem analog stellte Alfred Oppenheim[1]) aus β-Benzoylisobuttersäure und Hydrazinsulfat 5-Methyl-3-phenylpyridazin dar:

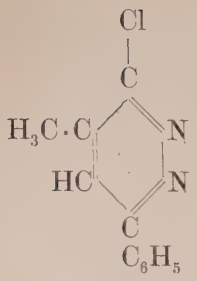


5-Methyl-3-phenylpridazinon

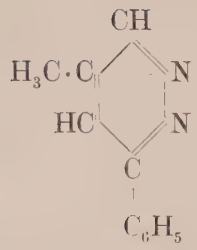


5-Methyl-3-phenylpyridazon

1) Ber. chem. Ges. 34, 4228.

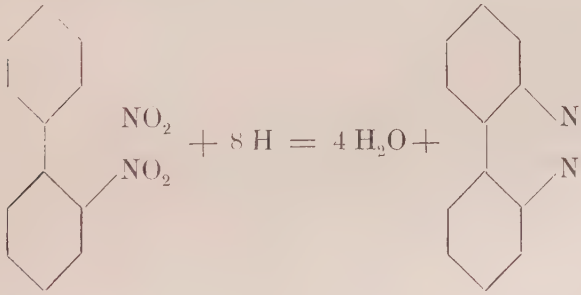


5-Methyl-6-Chlor-3-phenylpyridazin



5-Methyl-3-phenylpyridazin

C. Täuber[1]) stellte zuerst das freie Pyridazin dar aus dem Phenazon, welches er bei der Reduktion von Orthodinitrodiphenyl analog dem Vorgang der Bildung des Azobenzols erhalten hatte.



Dieses oxydierte er in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und erhielt das pyridazintetracarbonsaure Kalium, das mit 15% HCl auf dem Wasser-

1) Ber. chem. Ges. 28, 454.

bade erwärmt die Pyridazindicarbonsäure fallen ließ. Diese spaltete, mit 5% HCl im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, ihre Carboxylgruppen ab und ging in das salzsaure Pyridazin über.

Pyrrolderivate.

Während Hydrazinhydrat nach Bülow, sowie nach C. Paal und Ubber, wie oben schon erwähnt, auf Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung unter Bildung von Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester einwirkt, nimmt die Synthese, wie Bülow[1]) gefunden hat, einen ganz anderen Verlauf, wenn man die Komponenten in essigsaurer Lösung aufeinander einwirken läßt. Es entstehen in diesem Falle die isomeren Amidopyrrolabkömmlinge.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Paal führte ich folgende Arbeit aus:

Durch Einwirkung von einem Molekül Hydrazinhydrat auf ein Molekül Phenacylbenzoylessigester gelang es den Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureester darzustellen, hieraus wurde durch Verseifung mit alkoholischem Kali die freie Säure erhalten. Das Diphenyldihydropyridazin konnte nicht erhalten werden. Bei längerem Behandeln des frisch dargestellten Dihydroesters mit 20% Kalilauge erhielt ich neben wenig Monocarbonsäure statt Diphenyldihydropyridazin das Diphenylpyridazin, ein Zeichen, daß das entstehende Diphenyldihydropyridazin sehr leicht zu Diphenylpyridazin oxydiert wird.

Durch Oxydation des Dihydroesters mit salpetriger Säure bekam ich den Diphenylpyridazinmonocarbon-

1) Ber. chem. Ges. 35, 4311.

säureester, die Ausbeute war gut, 75 % der theoretischen Menge. Die entsprechende Säure wurde durch Verseifen dargestellt. Wurde die Diphenylpyridazinmonocarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so trat ein Aufschäumen ein, Kohlensäure wurde abgespalten Das betreffende Produkt war Diphenylpyridazin.

Da dieser schon von C. Paal und Schulze (l. c.) aus den beiden stereoisomeren, symmetrischen Dibenzoyläthylenen dargestellt worden und seine Konstitution sicher bekannt ist, so ist damit auch festgestellt, daß die Einwirkung des Hydrazinhydrats auf den Phenacylbenzoylessigester unter Bildung von Pyridazinderivaten und die Reaktion nicht, wie auch möglich, zu Amidopyrrolderivaden führt. Letztere Umwandlung tritt nicht einmal in essigsaurer Lösung ein, welche z. B. beim Diacetbernsteinsäureester fast ausschließlich zum Amidopyrrolderivat führt.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf Phenacylbenzoylessigester.

In einem 500 g-Kolben wurden in 50 g Alkohol absolutus 3,6 g Natrium gelöst, zu der alkoholischen Lösung 30 g Benzoylessigester und dann 31 g Bromacetophenon hinzugegeben. Es scheidet sich Bromnatrium ab und nach kurzem Erwärmen ist die Reaktion zu Ende. Gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, so scheidet sich der Phenacylbenzoylessigester als schweres, braun gefärbtes Öl ab, das mit Äther extrahiert und mit Natrium sulfuricum siccum getrocknet wird.

Beim Verdampfen des Äthers scheidet sich Phenacylbenzoylessigester aus; durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ihn in prachtvollen, farblosen derben prismatischen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 69 72°. Die Ausbeute betrug 53.5 g.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br + C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\diagdown\,Na}{CH} \cdot COOC_2H_5 =$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$$

$$\vdots$$

$$CH_2 \qquad + NaBr.$$

$$\cdot$$

$$CO$$

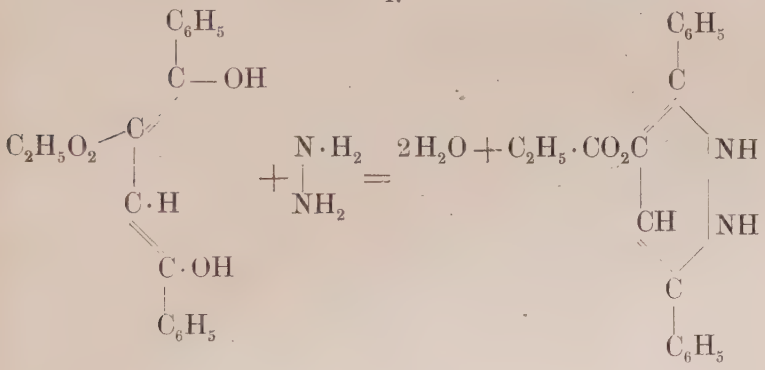
$$\cdot$$

$$C_6H_5$$

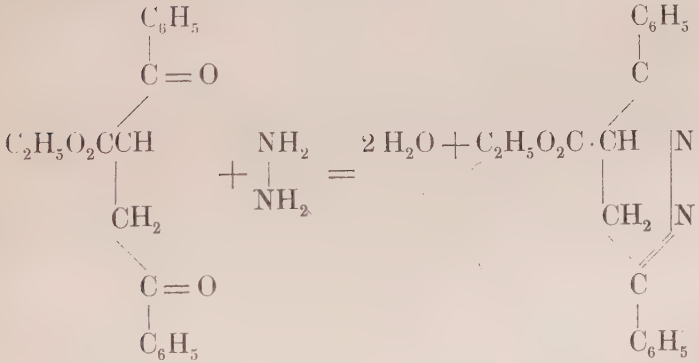
Darstellung von Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureäthylester.

Die Kondensation zwischen Hydrazinhydrat und Phenacylbenzoylessigester findet, je nachdem der Ester in der Dienol- oder Diketonform reagiert, nach folgenden Gleichungen statt:

I.



II.



Wahrscheinlich vollzieht sich, nach Analogie mit der Kondensation anderer γ-Diketone und deren Ester, die Kondensation nach Gleichung II, denn die so er-

haltenen Dihydropyridazinderivate sind nicht acylierbar, was bei Verbindungen nach Gleichung I zu erwarten wäre.

5 g des Phenacylbenzoylessigesters wurden in 30 g Alkohol absolutus unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten wurden 1.5 g 50% Hydrazinhydrat, welches mit Alkohol verdünnt war, hinzugesetzt. Nach Verlauf von ungefähr 2—3 Stunden hatten sich gelbweiße Nadeln ausgeschieden. Der Schmelzpunkt lag nach häufigerem Umkristallisieren aus Alkohol absolutus bei 116—117°.

Nach dem ersten Umkristallisieren aus Alkohol waren die Kristalle, wie erwähnt, gelbweiß. Der Schmelzpunkt lag bei 122°. Nach dem zweiten und dritten Umkristallisieren lag er bei 125,5—126°. Nach 8 Tagen nochmal umkristallisiert, zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 116—117°; die Kristalle besaßen jetzt eine grüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt blieb jetzt auch nach häufigerem Umkristallisieren derselbe, auch als die Kristalle eine Stunde auf 80° erwärmt wurden.

Zur Kristallwasserbestimmung wurden 0,1091 g Substanz eine Stunde auf 80° erwärmt, der Gewichtsverlust betrug 0,0002 g.

Die im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz zeigte den unveränderten Schmelzpunkt von 116—117°.

C- und H-Bestimmung

angewandte Substanz = 0,1525 g
CO_2 = 0,4166 g; C = 74,5%
H_2O = 0,0886 g; H = 6,46%
angewandte Substanz = 0,1148 g
CO_2 = 0,3118 g; C = 74,25%
H_2O = 0,0661 g; H = 6,44%.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,0905
ccm N = 7,7 ccm
Barometerstand = 742 mm
Temperatur = 21,5°

Ber. für $C_{19}H_{18}O_2N_2$:	Gef:	
1. C = 74,46%	74,5,	74,46%
2. H = 5,94%	6,46,	6,44%
3. N = 9,17%	9,40	%

Die gelbweißen Nadeln der ersten Kristallisation wurden bei 80° getrocknet, Farbe gelb. Schmelzpunkt 121°, und dann aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 125,5—126°. Die Analyse dieser Substanz ergab:

1. Verbrennung:

Angewande Substanz = 0,1486 g
H_2O = 0,0849 g
CO_2 = 0,3834 g.

2. Verbrennung:

Angewandte Substanz = 0,1292 g
H_2O = 0,0752 g
CO_2 = 0,3334 g.

N-Bestimmung; Substanz, nicht umkristallisiert
Angewandte Substanz = 0,0978 g
N = 8,2 ccm
bei 25° Temperatur und 741 mm Barometerstand

Ber. f. $C_{19}H_{20}O_3N_2$	Gefund. Menge
C = 70,37%	C = 70,37%, 70,38%
H = 6,17%	H = 6,39%, 6,51%
N = 8,69%	N = 9,09%.

Das primär entstehende Produkt ist somit noch nicht das Hydropyridazinderivat, sondern ein um ein Molekül Wasser reicheres Produkt, $C_{19}H_{20}O_3N_2$, ein Hydrazon, welches erst allmählich Wasser abspaltet und in das Dihydropyridazinderivat übergeht:

I. $C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COC_6H_5 + N_2 \cdot H_4 =$

$C_6H_5—\underset{\displaystyle N—NH_2}{\overset{\displaystyle //}{\underset{\displaystyle \backslash\!\backslash}{C}}}—\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{C \cdot H}}—CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O$ oder

II. $C_6H_5CO—\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + N_2H_4 =$

$C_6H_5 \cdot CO—\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle N \cdot NH_2}{\overset{\displaystyle ||}{C}} — C_6H_5$

Je nachdem das eine oder das andere Carbonyl mit dem Hydrazinhydrat reagiert, verläuft der Prozeß nach Gleichung I oder II.

Daß es sich nicht etwa um das Dihydropyridazinderivat + 1 Molekül Kristallwasser handelt, geht daraus hervor, daß das einmal gebildete Pyridazinderivat von Smp. 116—117° beim Umkristallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln nicht mehr in den höher sehmelzenden Körper übergeht.

N-Bestimmung. Substanz umkristallisiert und auf 80° erwärmt:

Angewandte Substanz = 0,1144

Ber. f. $C_{19}H_{18}N_2O_2$: N = 9,17 % gef. bei 25° Temp. und 741 mm Barometerstand: N = 8,46 %

Ber. f. $C_{19}H_{20}O_3N_2$
N = 8,64 %.

Durch das Erwärmen auf 80° hat das Hydrazon noch keine Veränderung erfahren, da der N-Gehalt noch der Zusammensetzung des Hydrazons entspricht.

Die gelben Kristalle wurden geschmolzen und aus Alkohol umkristallisiert, grüne Kristalle Schmelzpunkt 116°. Die Kristalle aus der Mutterlauge hatten einen Schmelzpunkt von 105—110°.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacylbenzoylessigester in essigsaurer Lösung.

5 g Phenacylbenzoylessigester wurden unter Erwärmen in 20 g Eisessig gelöst und nach dem Erkalten 1,5 g 50% Hydrazinhydrat hinzugegeben. Die hellgelbe Farbe der Lösung ging im Verlauf von zwei Stunden in Dunkelgelb über. Zum Verdunsten der Lösung ließ man die Flüssigkeit in einer Kristallisierschale über Nacht stehen, am anderen Tage hatten sich grüngelbe Nadeln ausgeschieden, diese wurden aus Alkohol umkristallisiert und getrocknet. Schmelzpunkt 117°.

Verbrennung der umkristallisierten Substanz vom Schmelzpunkt 117°.

Angewandte Substanz = 0,1469 g
H_2O = 0,0794 g
CO_2 = 0,4005 g

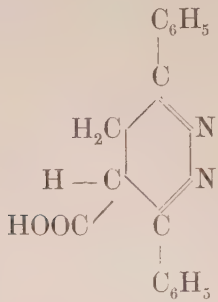
für $C_{19}H_{18}O_2N_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,46%	C = 74,37%.
H = 5,94%	H = 6,04%

Die Substanz ist somit identisch mit dem Diphenyldihydropyridazincarbonsäureester, wie er in alkoholischer Lösung entsteht.

Im Gegensatze zu den Beobachtungen Bülows (l. c.) am Diacetbernsteinsäureester bildet sich aus Phenacylbenzoylessigester auch in essigsaurer Lösung kein Amidopyrrol- sondern ein Dihydropyridazinderivat.

Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure.



1 g des Dihydraesters wurde in 25 g Alkohol absolutus gelöst und mit 5 g 10%iger alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen verseift, hierbei fielen einige Kristalle aus. Schmelzpunkt 90—150°. Nach dem Versetzen mit Wasser am anderen Tage wurde der Alkohol auf dem Wasserbade durch Erwärmen verjagt, die etwas trübe konzentrierte wässerige Lösung filtriert, und ein Teil mit Essigsäure, der andere Teil mit verdünnter SO_4H_2 versetzt, es entstand bei beiden ein weißer kristallinischer Niederschlag. Die Substanz sintert bei 85° zusammen. Schmelzpunkt 176—179°. Ein Teil der Mutterlauge, der mit Essigsäure ausgefällten Kristallmasse, wurde mit Bleiacetat, ein anderer Teil mit $HgCl_2$ versetzt, es entstand ein weißer Nieder-

schlag, dieser wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und H_2S eingeleitet, Pb und Hg wurden als Sulfide ausgefällt, die Flüssigkeit wurde nach dem Filtieren eingedampft, beim Erkalten fielen einige Kristalle aus. Produkt dasselbe wie die weiße Säure. Die erhaltene Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 196°—204°, dann aus 30% Alkohol, Kristallform kleine weiße Nädelchen, Schmelzpunkt 204—205°. Beim Eindampfen des 30%igen Alkohols (Mutterlauge) auf dem Wasserbade fiel ein gelbes Öl aus.

0,3248 g der Säure wurden im Vakuumexsikkator über Nacht getrocknet, das Gewicht blieb dasselbe, dann eine halbe Stunde auf 100° erwärmt, Gewicht unverändert 0,3248

Verbrennung:

Angewandte Substanz = 0,1428 g

Gefundene Menge: $C \cdot O_2 = 0{,}3846$ g; $H_2O = 0{,}0667$ g = 5,20% H.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N_2$:	Gefunden:
C = 73,33%	73,46%
H = 5,08%	5,20%.

Verseifung des Phenacylbenzoylessigesterhydrazons.

5 g des frisch dargestellten Hydrazons des Phenacylbenzoylessigesters wurden in 120 g Alkohol absolutus gelöst und mit 25 g 10%iger allkoholischer Kalilauge verseift. Nach fünfstündigem Stehen im Vakuumexikkator wurde der Alkohol nach Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade durch Erwärmen verjagt, das in Wasser Unlösliche wurde abfiltriert, beim Ansäuern

des Filtrats mit Essigsäure fiel ein weißgelber Körper aus, Schmelzpunkt 180—200°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Äther acetikus Schmelzpunkt 204—205, Kristallform lange weiße Nadeln, die sich in der Wärme in Salzsäure lösen und beim Erkalten zum größten Teil wieder auskristallisieren. Der auf diese Weise dargestellte Körper ist identisch mit der Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure. Es hat somit unter dem Einflusse des alkoholischen Kali die Kondensation des Hydrazids zum Dihydropyridazinderivat stattgefunden.

Regeneration des Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureäthylesters aus Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure.

1 g Diphenyldihydropyriderzinmonocarbonsäure wurde mit NH_3 versetzt zur Herstellung des Ammoniumsalzes, auf Zugabe von Silbernitratlösung fiel das Silbersalz der Dihydrosäure aus, dieses wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wurde das Silbersalz mit Jodäthyl im Bombenrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt und mit Alkohol in der Wärme behandelt, daß gebildete Jodsilber wurde abfiltriet. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Jodäthyl verjagt. Beim Versetzen mit Wasser fiel eine weiße Masse aus. Schmelzpunkt nach häufigerem Umkristallisieren 204°. Das Produkt war also die unveränderte Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure.

1 g der Dihydrosäure wurde mehrere Stunden mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler er-

wärmt, sodann noch längere Zeit trockenes Salzsäuregas hindurch geleitet. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde mit Natriumcarbonatlösung digeriert, ein Teil blieb unlöslich zurück, nach häufigeren Umkristallisieren betrug der Schmelzpunkt 115—117°. Das Produkt war somit Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureäthylester.

Versuche zur Darstellung von Diphenyldihydropyridazin.

Um aus der Dihydrosäure vom Schmelzpunkt 205° Kohlensäure abzuspalten, wurde ein Teil derselben im Reagierglas erhitzt und mit Wasser ausgekocht. Das in Wasser Lösliche wurde wieder mit Essigsäure ausgefällt, das in Wasser Unlösliche mit Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Hierbei erhielt man aber so wenig Substanz, daß sie nicht weiter untersucht werden konnte.

Ein anderer Teil der Dihydrosäure wurde ebenfalls im Reagierrohr geschmolzen mit Alkohol aufgenommen, etwas Natriumcarbonat und Wasser zugegeben und dann mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und mit Tierkohle 24 Stunden behandelt, nach dem Filtrieren wurde die Lösung zum Abdunsten stehen gelassen, hierbei fielen auch nur einige Kristalle aus. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Essigsäure schied sich die Säure zum Teil wieder aus.

0,1 g Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure wurde mit 10 ccm 5% HCl 6 Stunden auf 215° im Bombenrohr erwärmt, dann mit CO_3Na_2 versetzt und der Niederschlag mit Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des Alkohols blieben wenig gelbweiße

Kristalle zurück, die aber nicht weiter verarbeitet werden konnten, da die Ausbeute zu gering war. In der Natriumkarbonatlösung entstand auf Zusatz von Essigsäure keine Fällung, ein Zeichen, daß keine freie Säure mehr vorhanden war.

0,1 g der Dihydrosäure wurden in Wasser suspendiert und unter Erwärmen zur Herstellung des Ammonsalzes tropfenweise Ammoniak hinzugefügt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung fiel das Silbersalz aus, dieses wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Durch Erhitzen im Reagirrohr wurde das Silbersalz zersetzt und in der Wärme mit Alhohol ausgezogen. Nach Verdunsten des Alkohols wurde mit Salzsäure aufgenommen, die überschüssige Salzsäure verjagt und dann mit Wasser verdünnt und Ammoniak hinzugegeben. Es fiel eine gelblichweiße Masse aus, aus heißem Alkohol absolutus umkristallisiert gelbweiße Blättchen, Schmelzpunkt bei 220°, wahrscheinlich Diphenylpyridazin.

1 g der Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureäthylesters wurde mit 3 g Bariumhydrooxyd 2 Tage am Rückflußkühler, der oben mit einem Kaliröhrchen abgeschlossen war, im Ölbade auf 150° erwärmt, und der Niederschlag dann abfiltriert. Das klare Filtrat wurde mit Essigsäure versetzt, es fielen einige Kristalle aus, Schmelzpunkt 200—205°. Die Kristalle wurden dann aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt war die Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure.

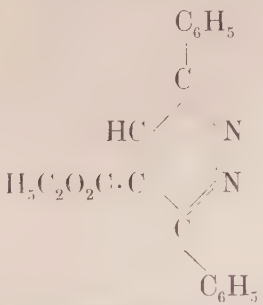
Der Niederschlag, der bei der ersten Filtration zurückgeblieben war, wurde mit HCl behandelt, filtriert und mit NH_3 versetzt. Der entstandene Niederschlag hatte einen Schmelzpunkt von 200°.

20 g Phenacylbenzoylessigester wurden in 150 g Alkohol gelöst und unter Erwärmen 6 g Hydrazin-

hydrat zugegeben. Am anderen Tage wurde die klare Lösung unter Zugabe von 50 g 20%iger Kalilauge mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und dann 14 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit fiel eine größere Menge von Kristallen aus, diese wurden abfiltriert. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft und mit Wasser aufgenommen, beim Versetzen mit verdünnter Essigsäure fiel die Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäure aus. Die Kristallmasse, die sich bei der Verseifung ausgeschieden hatte, wurde mit Alkohol digeriert, es ging nur ein sehr geringer Teil in Lösung. Die zurückbleibenden Kristalle wurden in siedend heißem Alkohol gelöst und die heiße Lösung dann filtriert. Beim Erkalten kristallisierte das Diphenylpyridazin in sehr schönen Blättchen aus, Schmelzpunkt 220°.

Das hierbei als Zwischenprodukt entstehende Diphenyldihydropyridazin muß also schon durch den Sauerstoff der Luft zu Diphenylpyridazin oxydiert worden sein.

Darstellung des Diphenylpyridazinmonocarbonsäure-äthylesters.



Die Oxydation des Dihydroderivats zum Diphenylpyridazincarbonsäureester geschah durch überschüssige

salpetrige Säure. Das Reaktionsprodukt besteht der Hauptsache nach aus dem gesuchten Phyridazinester, daneben sind aber noch zwei hochschmelzende Körper unbekannter Konstitution entstanden. Die Trennung des Pyridazinesters von den beiden Nebenprodukten läßt sich durch Ligroin bewerkstelligen, in welchem der erstere leicht, die beiden Nebenprodukte gar nicht löslich sind.

10 g Diphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureäthylester wurden durch Erwärmen in 150 g Alkohol absolutus gelöst, dann mit einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit in geringem Überschuß versetzt und mit Essigsäure angesäuert, über Nacht fiel ein gelber Körper aus, dieser wurde abfiltriert, das Filtrat wurde mit Wasser versetzt, worauf nach und nach die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausfiel. Es wurde nun versucht, diese Körper zu trennen, nach vielen Versuchen wurde das Trennungsmittel in Ligroin gefunden. Die gelbweiße Kristallmasse wurde drei- bis viermal in der Wärme mit Ligroin ausgezogen, beim Verdunsten des Ligroins im Vakuumexsikkator kristallisierten schöne Nadeln aus, nach häufigerem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Alkohol absolutus und Kochen mit Tierkohle waren die Kristalle fast weiß. Schmelzpunkt 98—99°.

Die gelbe Kristallmasse, die sich nicht in Ligroin löste, wurde aus Alkohol absolutus häufig umkristallisiert, ja nachdem die Lösung mehr oder weniger konzentriert war, fielen goldgelbe kristallisierte Tafeln oder Nadeln aus. Schmelzpunkt 275°, hierbei findet unter Bräunung Gasentwicklung statt.

Die gesamte Mutterlauge des oxydierten Körpers wurde nun eingedampft, es fiel ein braungelber Körper

aus, der sich nicht in Ligroin löste, nach häufigerem Umkristallisieren aus Alkohol absolutus lag der Schmelzpunkt bei 235°. Der Körper kristallisierte in schönen, langen, weißen Nadeln, die sich auch in Benzol lösten, beim Versetzen mit Ligroin fielen sie wieder aus.

Eine andere Trennungsmethode des gelben und weißen Körpers beruht auf ihrem Verhalten gegen wässerige Natriumcarbonatlösung. Ein Teil des oxydierten Esters wurde mit der Natriumcarbonatlösung in der Wärme behandelt, daß hierin Unlösliche wurde aus Alkohol absolutus umkristallisiert. Schmelzpunkt 98 bis 99°. Beim Versetzen der Natriumcarbonatlösung mit Essigsäure fielen die beiden anderen Körper unverändert wieder aus.

Der Körper vom Schmelzpunkt 98—99° wurde längere Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet und dann verbrannt.

Angewandte Substanz = 0,1564
Gefund. Menge CO_2 = 0,4282
„ „ H_{20} = 0,0736.

Stickstoff-Bestimmung:
Angewandte Substanz = 0,1366
N = 11.6 ccm.

Bei 725 mm Barometerstand und 17.5° Temperatur.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{16}O_2N_2$:	C = 74,95 %	74.67 %
	H = 5,31 %	5.26 %
	N = 9,23 %	9,35 %.

Der Körper vom Schmelzpunkt 98—99° ist also der gesuchte Diphenylpyridaziumonocarbonsäureäthylester. Aus 10 g des Dihydroesters wurden bei der Oxy-

dation mit salpetriger Säure 7,5 g Diphenylpyridazinmonocarbonsäureäthylester erhalten.

Verbrennung des weißen Körpers vom Schmelzpunkt 235°.

Angewandte Substanz = 0,1280
Gefundene Menge CO_2 = 0,3318 g
„ „ H_2O = 0,0629 g.

Stickstoff-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,103
N = 8,3 ccm.
Bei 732 mm Barometerstand und 15° Temperatur.

Gefunden: C = 70,70 %
H = 5,38 %
N = 9,08 %.

Verbrennung des gelben Körpers vom Schmelzpunkt 275°, in Nadeln und in Rechtecken kristallisiert.

In □ kristallisiert:

Angewandte Substanz = 0,1164 g
Gefundene Menge CO_2 = 0,2998 g
„ „ H_2O = 0,0450 g.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1182 g
N = 14,6 ccm.
Bei 731 mm Barometerstand und 18° Temperatur.

In Nadeln kristallisiert:

Angewandte Substanz = 0,1018
Gefundene Menge CO_2 = 0,2620 g
„ „ H_2O = 0,038 g.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1022 g

N = 12,4 ccm.

Bei 728 mm Barometerstand und 14° Temperatur.

Gefunden: C = 70,25, 70,19 %

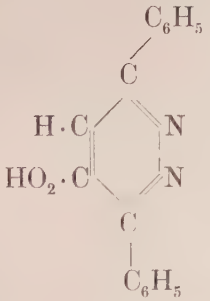
H = 4,32, 4,17 %

N = 13,71, 13,66 %.

Der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 275° wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali 4 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, mit Wasser versetzt, der Alkohol dann verjagt und H·Cl in der Wärme zugegeben. Es fiel ein hellgelber Körper aus, der den unveränderten Schmelzpunkt 275° besaß und auch dem Ausgangsmaterial in allen Eigenschaften glich. Die Substanz wird also durch alkohol. K·HO nicht angegriffen.

Der weiße Körper wurde auch mit alkoholischem Kali erwärmt, er wurde aber hierdurch vollständig zersetzt. Auf eine weitere Untersuchung dieser beiden Körper wurde wegen Mangel an Material nicht eingegangen.

Darstellung der Diphenylpyridazinmonocarbonsäure.



Der Diphenylpyridazincarbonsäureester liefert durch Verseifung die freie Säure, die sich von der analogen

Dihydrosäure durch ihren glatten Zerfall in Kohlendioxyd und Diphenylpyridazin unterscheidet.

2 g des Diphenylpyridazinmonocarbonsäureäthylesters wurden in 50 g Alkohol absolutus gelöst und mit 10 g 10 %igem alkoholischem Kali einige Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen, am anderen Morgen hatten sich schöne weiße Nadeln, das Kaliumsalz der Diphenylpyridazinmonocarbonsäure ausgeschieden. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Zusatz von verdünnter Essigsäure wurde die Diphenylpyridazinmonocarbonsäure frei gemacht. Durch häufiges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Alkohol absolutus erhielt man sie in rein weißen langen Nadeln, vom Schmelzpunkt 220—221°, hierbei findet ein Aufschäumen statt.

Die Diphenylpyridazinmonocarbonsäure wurde längere Zeit im evakuierten Exsikkator stehen gelassen, dann 3—4 Stunden auf 80° im Trockenschrank erwärmt, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden.

Verbrennung:

Angewandte Substanz = 0,1942 g
Gefundene Menge CO_2 = 0,5226 g
„ „ H_2O = 0,0807 g.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1392 g
N = 12,9 ccm.

Bei 734 mm Barometerdruck und 17° Temperatur.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
C = 73,8 %	73,40
H = 4,4 %	4,64
N = 10,17 %	10,40.

Darstellung von 3,6-Diphenylpyridazin.

1 g Diphenylpyridazinmonocarbonsäure wurde in einem Rundkolben nach und nach auf 225° erhitzt, bei 220° fingen die Kristalle an zu schmelzen, zu gleicher Zeit trat ein Aufschäumen ein, das bei längerem Erwärmen verschwand, die Substanz sublimierte dann. In Alkohol absolutus waren die Kristalle in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme lösten sie sich nur langsam in viel Alkohol, beim Erkalten fielen prachtvoll schillernde Blättchen aus, die zuerst schmutzig weiß waren, nach häufigerem Umkristallisieren aber eine rein weiße Farbe besaßen. Schmelzpunkt 221°. Beim Erwärmen im Trockenschrank auf 110° fand kein Gewichtsverlust statt. Das auf diese Weise dargestellte Diphenylpyridazin war identisch mit dem von C. Paal und H. Schulze (l. c.) dargestellten.

Verbrennung:

Angewandte Substanz = 0,1480

Gefundene Menge $C \cdot O_2$ = 0,4482 g

„ „ H_2O = 0,0724 g.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1127

Gefundene Menge N = 12,2 ccm.

Bei 738 mm Barometerstand und 18° Temperatur.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C = 82,75 %	C = 82,60 %
H = 5,17 %	H = 5,47 %
N = 12,06 %	N = 12,19 %.

II.

Über colloidales Chlor-, Brom- und Jodnatrium.

Theoretischer Teil.

Vor 50—60 Jahren machten verschiedene Forscher die Beobachtung, daß Niederschläge, die für gewöhnlich im Wasser unlöslich waren, unter gewissen Umständen durch dasselbe in Lösung gehalten werden. Diese Flüssigkeiten unterschieden sich von echten Lösungen dadurch, daß die gelösten Substanzen, der Dialyse gegen Wasser unterworfen, nicht durch die Membran gingen, ferner erschienen die Lösungen im auffallenden Licht trüb, im durchfallenden dagegen klar.

Der erste große Forscher auf diesem Gebiete, Graham, lehrte bei seinen Arbeiten über Diffusionserscheinungen zum erstenmal die Einteilung sämtlicher Körper in die zwei noch heute geltenden Klassen der Kristalloide und der Colloide. Die Kristalloide passieren tierische Membran, die Colloide werden zurückgehalten. Die Colloide teilte Graham ein in die in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel gelösten „Sole", die unlösliche Form nannte er „Gel". Es gelang ihm auch das Wasser in den colloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten wie Alkohol, Äther und Glyzerin zu ersetzen, diese Lösungen nannte

er Organosole. Die Ergebnisse der physikalischen, besonders der optischen Untersuchungen, welche Tyndall mit colloidalen Lösungen ausführte: Zerstreuung eines einfallenden Lichtkegels und Polarisation des durchgehenden natürlichen Lichtes, führten bald zu der Überzeugung, daß die colloidalen Lösungen eigentlich nur scheinbare Lösungen, Pseudolösungen, seien, d. h. Suspensionen feinster Teilchen.

Diese Auffassung fand in neuester Zeit ihre Bestätigung durch die Anwendung des Ultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy, welche mit Hilfe dieses Apparats die colloidalen, ultramikroskopischen Teilchen der colloidalen Flüssigkeiten dem Auge wahrnehmbar machten.

Alle seither bekannten Darstellungsmethoden colloidaler Metalle und Metallsalze hatten den Nachteil, daß sie die Pseudolösungen nur in äußerst geringer Konzentration lieferten, außerdem war die Haltbarkeit in fester Form nur von geringer Dauer, bis es C. Paal[1]) gelang, mittelst der durch alkalische Hydrolyse aus Eiweißkörpern erzeugten Spaltungsprodukte feste Hydrosole darzustellen, die sich durch jahrelange Beständigkeit und leichte Löslichkeit auszeichneten. Diese beiden Spaltungsprodukte, welche durch ihre Schutzwirkung die Colloide haltbar machen, sind die Protalbinsäure und Lysalbinsäure.

Früher nahm man an, daß sich in den colloidalen Lösungen das Metall mit dem Eiweißkörper in organischer Bindung befände. C. Paal[2]) wies durch Versuche nach, daß beim Lösen der Schwermetallsalze

[1]) Ber. chem. Ges. 35, 2195.

[2]) Ber. chem. Ges. 35, 2206, 2219, 2224, 2236.

der Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge die Metalle in Form ihrer Hydroxyde durch das Alkali verdrängt werden, daß sie aber nicht unlöslich abgeschieden, sondern durch die schützende Wirkung der Eiweißderivate in colloidaler Lösung gehalten werden.

Vor einiger Zeit berichtete C. Paal[1]) „über colloidales Chlornatrium". Aufmerksam wurde er hierauf durch eine Mitteilung: „Zur Kenntnis der Vorgänge bei den Synthesen mit Natrium-, Malonester und verwandten Verbindungen", in der A. Michael[2]) über eigenartige Erscheinungen berichtete, welche sich bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-, Malon- und Acetessigester und auf die Natriumverbindungen der Monoalkylverbindungen der beiden Ester bemerklich machten, wenn die Natriumverbindungen durch Einwirkung von Natrium auf die in Benzol gelösten Ester dargestellt worden waren. Die Reaktion des Chloressigesters auf die erwähnten Natriumverbindungen führte zu orange gefärbten Lösungen, ohne daß hierbei, wie zu erwarten gewesen wäre, Abscheidungen von NaCl eintraten.

A. Michael nahm daher an, daß bei Anwesenheit des indifferenten Benzols sich stabile Additionsprodukte bildeten.

$$ClH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 + CH \begin{cases} {=}C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \end{cases} \\ COOC_2H_5 \end{cases} = C_{11}H_{18}O_6ClNa.$$

Diese Zwischenprodukte zeigten eine auffallende Beständigkeit; sie ließen sich monatelang unverändert aufbewahren, wurden durch Mischen mit organischen

[1]) Ber. chem. Ges. 39, 1436 (1906).

[2]) Ber. chem. Ges. 38, 3217 (1905).

Lösungsmitteln nur langsam in Kochsalz und Äthenyltricarbonsäureester gespalten, ließen sich in vacuo vom Lösungsmittel befreien und bildeten dann dicke, gelbrote Flüssigkeiten; dagegen bewirkte wenig Wasser sofort Abscheidung von kristallinischem Chlornatrium.

$$C_{11}H_{18}O_6ClNa = C_2H_5O_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Die charakteristische Beschreibung, welche A. Michael von den durch Einwirkung von Chloressigester auf die vorerwähnten Natriumverbindungen erhaltenen Lösungen gab, führte C. Paal zu der Ansicht, daß es sich bei diesen Reaktionen um die Entstehung colloidaler Substanzen handeln müsse. Zweierlei konnte hierbei eintreten. Entweder war die Annahme Michaels richtig und die entstandenen Additionsprodukte waren in colloidaler Lösung vorhanden, oder die Reaktion ging in der gewöhnlichen Weise vor sich unter Bildung von Äthenyltricarbonsäureester und Chlornatrium, das sich nicht ausschied, sondern als Organosol im Benzol gelöst blieb. Die Möglichkeit des Auftretens eines Benzolsols des Chlornatriums war gegeben, da dieses in dem genannten Lösungsmittel so gut wie unlöslich ist.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten mußte sich treffen lassen, wenn es gelang, mittels eines indifferenten Fällungsmittels das in Benzolcolloidal gelöste Oganosol abzuscheiden und zu analysieren.

Ein derartiges Fällungsmittel fand C. Paal in dem leichtflüchtigen Petroläther.

Versetzt man die orange gefärbte, opolisierende Flüssigkeit, die nach den Angaben von A. Michael aus Na = Malonester und Chloressigester in Benzollösung erhalten wird, mit dem mehrfachen Volumen

Petroläther, so fällt ein feinflockiger Niederschlag aus, in dem sämtliches Chlornatrium enthalten ist. In den Filtraten war auch nicht eine Spur von NaCl nachzuweisen, sie entheilten nur Äthenyltricarbonsäureester. Die gereinigten und getrockneten Fällungen von verschiedenen Darstellungen ergaben nach C. Paal einen Gehalt von 50—60% Chlornatrium, während das von A. Michael angenommene Additionsprodukt $C_{11}H_{18}O_6NaCl$ nur 18.03% Chlornatrium enthalten würde.

Die völlige Indifferenz des Petroläthers gegen das wohl mögliche, hypothetische Anlagerungsprodukt ergab sich aus dem Verhalten des durch ihn erzeugten Niederschlags. Wurde dieser rasch abfiltriert und wieder mit Benzol zusammengebracht, so löste er sich mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder auf, obwohl er zwischen 50—70% Chlornatrium enthielt. Wurde die so erhaltene Lösung abermals mit Petroläther versetzt, so entstand von neuem eine Fällung, die sich abermals unverändert in Benzol löste. Hätte also der Petroläther, nach Michael's Annahme wie Wasser gewirkt, dann hätte sich das ausfallende Kochsalz nicht mehr in Benzol lösen dürfen.

Die durch Petroläther gefällte Substanz war nun nicht das reine Chlornatrium-Organosol, sondern eine Adsorptionsverbindung desselben mit einem organischen Komplex.

C. Paal versuchte außerdem mittels Dialyse gegen Benzol das flüssige Benzolsol des Chlornatriums von Äthenyltricarbonsäureester zu trennen, wobei sich aber herausstellte, daß die Diffusion des letzteren nur sehr langsam stattfand und das Sol schon nach einigen Tagen teilweise in das Gel übergegangen war, das

sich auf der Dialysatormembran als Gallerte abgesetzt hatte, während schließlich in der Lösung durch Petroläther nur eine geringe Färbung eintrat. In den so erhaltenen Gelen stellte C. Paal bis zu 80% Chlornatrium fest. Dieselbe Gelbildung erhielt er durch längeres Erhitzen der Mischung von Chloressigesters und Natriummalonester in Benzol.

Die adsorbierte, organische Komponente bestand nach C. Paal aus Äthenyltricarbonsäureester und einem rotbraunen, höher molekularen Nebenprodukt, letzteres war als Natriumsalz vorhanden, denn die wässerigen, orangefarbigen Lösungen des Colloids reagierten neutral und trübten sich beim Ansäuren, wobei Entfärbung stattfand.

Das vorstehend geschilderte Verhalten des durch Petroläther gefällten Colloids steht einerseits durchaus in Übereinstimmung mit dem der bereits bekannten Organosole, andererseits aber auch mit dem der Adsorptionsverbindungen, wie sie in neuerer Zeit von C. Paal und seinen Mitarbeitern zahlreich dargestellt worden sind.

Die von der organischen Komponente auf das anorganische Sol in den Adsorptionsverbindungen ausgeübte Schutzwirkung war abhängig von der Art des organischen Bestandteils.

So fand Michael[1]), dae Chloressigester mit in ätherischer Lösung dargestelltem Natriummalonester unter Abscheidung von unlöslichem Chlornatrium reagierte, während bei Anwesenheit von Natriumäthylmalonester unter denselben Bedingungen eine im durchfallendem Licht chromgelbe, im reflektierten Licht

1) Ber. chem. Ges. 38, 3223 und 3226.

milchiggelbe Lösung entstand, die also die typischen Eigenschaften einer colloidalen Flüssigkeit besaß. Die Beständigkeit der durch Petroläther erhaltenen Fällungen war gering. Frisch gefällt besaßen sie noch den Organosolcharakter, nach dem Trocknen gingen sie aber fast vollständig in den Gelzustand über. Die von A. Michael beobachtete Abscheidung von kristallinischem Kochsalz auf Zusatz einer Spur Wasser zum Reaktionsprodukt beruht darauf, daß das Wasser auf das Chlornatrium lösend wirkt, und so schließlich die ganze Masse des anorganischen Colloids in die kristallinische Form übergeht.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Paal habe ich diese Versuche weiter fortgesetzt und auch auf die Bromide und Jodide ausgedehnt, es ist aber, wie zu erwarten, nicht gelungen, irgend eines der nach A. Michael entstehenden, hypothetischen Additionsprodukte zu isolieren.

In Anwendung kamen Natrium-Malonsäureäther, Natriumacetondicarbonsäureäther und Natriumäthylmalonsäureäther, die in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln mit einer Reihe reaktionsfähiger organischer Halogenverbindungen in Reaktion gebracht wurden. Je glatter die Komponenten auf einander einwirkten, desto höherprozentige Sole resp. Gele wurden erhalten. Mit dem Prozentgehalt der Niederschläge von NaCl resp. NaBr stieg auch die Unbeständigkeit der Sole, was besonders bei Acetylchlorid und Acetylbromid deutlich hervortrat. War die Reaktion von Nebenreaktionen, die zur Bildung amorpher Nebenprodukte führte, begleitet, dann war auch die Beständigkeit der Sole eine erhöhte, was sich bei der Einwirkung von Chloraceton zeigte. Bemerkenswert ist ferner,

daß auch mit steigender Molekulargröße der Natriumderivate die Beständigkeit der daraus erhaltenen Sole stieg. Beispiele dafür sind die Na-Verbindungen des Äthylmalonsäure- und des Acetondicarbonsäureäthers. Durch Wahl geeigneter Lösungsmittel gelang es ferner, die bei der Reaktion entstandenen Sole direkt unlöslich abzuscheiden. Die so erhaltenen in der Flüssigkeit suspendierten Fällungen lösten sich in Benzol, waren daher wirkliche Sole von relativ hoher Beständigkeit. Derartige feste Sole entstanden bei Anwendung von Äther oder Petroläther als Lösungsmittel, also von Flüssigkeiten, welche aus den Benzolsolen das Colloid zu fällen vermögen.

Auf die Arbeit C. Paals „über colloidales Chlornatrium“ (l.c.) bezugnehmend, wies kürzlich F. Ephraim[1]) darauf hin, daß er bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumurethan in Benzollösung Flüssigkeiten erhalten habe, welche sich den von A. Michael (l. c.) erhaltenen Lösungen seiner hypothetischen Additionsprodukte analog verhalten. Um festzusetzen, ob es sich, wie wahrscheinlich, hierbei ebenfalls um Organosole des Chlornatriums handle, wurden die Ephraimschen Versuche wiederholt. Die beobachteten Erscheinungen sind analog den vorstehend erwähnten. Der Prozeß verläuft also auch unter Bildung des Organosols und Organogels des Chlornatriums.

Schließlich wurde auch versucht, colloidales Natriumsulfat in ähnlicher Weise wie die colloidalen Natriumhalogenide darzustellen. Methyl- und Äthylsulfat konnten nach folgender Gleichung auf Natriummalonsäureester einwirken:

1) Ber. chem. Ges. 39, 1705.

$$2\,NaCH(CO_2C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2C_2H_5CH(CO_2C_2C_5)_2.$$

Tatsächlich ging die Reaktion aber nur bis zum Natriumäthylsulfat:

$$NaCH(CO_2C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2SO_4 = NaC_2H_5SO_4 + C_2H_5CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

Das entstandene methyl- und äthylschwefelsaure Natrium schied sich ebenfalls colloidal aus und konnte sowohl als Sol wie auch bei längerer Einwirkung der Wärme als Gel erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Über Organosole und Gele des Chlornatriums.

Natriummalonsäureester und Chloressigester.

I. 5 g Malonester wurden in 30 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und zu der in einem Kolben befindlichen Lösung 0,7 g Natrium in Drahtform gegeben. Man erwärmt am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung, läßt erkalten, fügt 4 g Chloressigester (Theorie 3,83 g) hinzu und läßt nur kurze Zeit auf dem angewärmten Wasserbade stehen, bis der im Benzol suspendierte Natriummalonester verschwunden und die opalisierende, orange gefärbte Lösung eingetreten war. Diese wurde dann mit der 5—6 fachen Menge leicht flüchtigen Petroläthers versetzt. Sobald sich die fast weiße, feinflockige Fällung abgesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung ab und dekantiert zweimal mit Petroläther. Hierauf filtriert man den Niederschlag auf einem Filter ab, wobei man, um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu verhüten, die Filtration zweckmäßig unter einer Glasglocke vornimmt, wäscht mit Petroläther nach und trocknet Filter mit Niederschlag in einem Vakuumexsikkator. Sämtliches Chlornatrium war im Niederschlag enthalten. Eine Probe der Fällung reagierte nach Zusatz von Wasser neutral gegen Lackmus.

Frisch gefällt war der Niederschlag vollständig in Benzol löslich, verlor aber diese Eigenschaft nach dem Trocknen in vacuo. Das Filtrat von der Petroläther-fällung reagierte nicht mehr mit Silbernitratlösung.

Für die Analyse wurde eine abgewogene Menge der Fällung in Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, unter Erwärmen gelöst, von einer geringen Menge ausgeschiedener halbfester, organischer Substanz abfiltriert, das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt. Das abgeschiedene Chlorsilber wurden im Gooch-Tiegel gesammelt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet, gewogen und auf NaCl umgerechnet.

NaCl-Bestimmung:		Na-Bestimmung:	
Angew. Sub.	= 0,2974	Angew. Subst.	= 0,3694
Ag·Cl	= 0,4232	Na_2SO_4	= 0,298
NaCl	= 58,07	Na	= 25,98 %.

Das Michaelsche hypothetische Additionsprodukt $C_{11}H_{18}O_6ClNa$ würde nur 18,03 % Chlornatrium enthalten. Aus dem gefundenen Kochsalzgehalt berechnen sich 22,53 % Natrium; tatsächlich ermittelt wurde ein Plus von 3,45 % das als Natriumsalz einer höhermolekularen, organischen, offenbar durch Kondensation entstandenen Säure in der Fällung enthalten ist.

II. Bei diesem Versuche wurde der Natriummalonester (5 g Ester : 0,7 g Na) nicht in Benzol, sondern in 30 g Ligroin dargestellt. Als die Mischung mit 4 g Chloressigester erwärmt wurde, entstand eine milchige Flüssigkeit. Proben derselben lösten sich fast vollständig in Benzol, Toluol und Xylol zu einer orange gefärbten, im durchfallenden Licht klaren, im

reflektierten Licht opalisierenden Flüssigkeit. Es hatte sich somit das Organosol des Chlornatriums, das in Ligroin nicht oder wenig löslich ist, in feiner Verteilung bei der Reaktionabgeschieden, ohne dabei in das Gel überzugehen.

Durch einen großen Überschuß von Petroläther fiel nach einiger Zeit das Organosol als weiße amorphe Masse aus, die in vacuo von dem Fällungmittel befreit wurde.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3308
Ag·Cl = 0,5316
NaCl = 65,29%.

III. 5 g Malonester wurden in 30 g Xylol gelöst und mit 0,7 g Natrium unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Natriumverbindung übergeführt. Nach Zusatz von 4 g Chloressigester erwärmte man die Mischung bis zum Eintritt völliger Lösung. Es entstand eine opalisierende Flüssigkeit, die, mit dem 5—6 fachen Volumen Petroläther versetzt, eine reichliche, weiße, amorphe Fällung gab, welche sich, frisch gefällt, in Benzol und Toluol mit den ursprünglichen Eigenschaften löste, sich aber im Verlauf eines Tages als Gel abschied.

In der Petrolätherfällung wurde der Kochsalzgehalt bestimmt.

Angewandte Substanz = 0,3974
Ag·Cl = 0,3027
NaCl = 52,51%.

Natriummalonsäureester und Acetylchlorid.

IV. Natriummalonsäureester (5 g Ester : 0,7 g Na) wurde in der angegebenen Weise in Benzol dargestellt und 2,45 g Acetylchlorid mit 20 g Benzol verdünnt, portionsweise zugegeben. Es trat sofort Reaktion ein unter Bildung einer orange gefärbten, opalisierenden Lösung, aus der sich aber, schon ehe noch alles Acetylchlorid eingetragen war, eine voluminöse, tief orangefarbige Gallerte abzuscheiden begann, die allmählich etwas dichter wurde und sich zu Boden setzte. Das Auftreten von kristallinischem Kochsalz wurde nicht wahrgenommen. Das Gel dekantierte man mit Benzol, filtrierte es ab, wobei noch mit Benzol nachgewaschen wurde. Petroläther wurde vermieden, um nicht das Gel mit eventuell vorhandenem Chlornatrium Sol zu vermischen, das ja durch Petroläther ebenfalls gefällt worden wäre. Diese Vorsicht war jedoch überflüssig, da, wie eine Prüfung der Benzollösung ergab, alles Chlornatrium schon als Gel abgeschieden war. Es bildete in trockenem Zustande eine orange gefärbte, amorphe Masse.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3780
Ag·Cl = 0,810
NaCl. = 87,27 %.

Schon A. Michael[1]) hatte beobachtet, daß Salzsäure, Jod und Acetylchlorid den Zufall seines hypothetischem Additionsprodukts aus Natriummalonester und Chloressigester bewirken. In dem oben erwähnten Fall hatte das Acetylchlorid zwar in normaler Weise ein-

1) Ber. chem. Ges. 38, 3219.

gewirkt, die Schutzwirkung der organischen Komponente war aber so gering, daß das unmittelbar nach der Einwirkung entstandene Organosol schon vor Beendigung des Versuchs in das Gel überging. Die Abscheidung von kristallinischem Kochsalz trat aber, wie erwähnt, nicht ein.

Natriumacetondicarbonsäureester und Chloressigester.

V. 3 g Acetondicarbonsäureester wurden in 30 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und dann 0,60 Natrium in Drahtform zugegeben. Man erwärmte auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur völligen Umsetzung, und gab dann eine Lösung von 4 g Chloressigester in 10 ccm Benzol hinzu. Es entstand eine rotbraune, klare, alkalisch reagierende Flüssigkeit. Beim Versetzen mit viel Petroläther entstand eine Fällung, die sich in Benzol wieder löste. Die getrocknete Substanz war gelblichweiß.

NaCl-Bestimmung:		Na-Bestimmung:	
Angew. Subst.	= 0,3520	Angew. Subst.	= 0,2946
Ag·Cl	= 0,1583	Na_2SO_4	= 0,1546
NaCl	= 18,18 %	Na	= 32,40 %.

Va. Derselbe Versuch, doch wurde nach Zugabe des Chloressigesters 10 Minuten bis zum Sieden erhitzt; Reaktion alkalisch. Die Flüssigkeit wurde dann in zwei Teile geteilt, beide getrennt für sich mit Petroläther gefällt. In der einen Fällung wurde sofort eine NaCl-Bestimmung vorgenommen.

Angewandte Substanz	= 0,2976
AgCl	= 0,1802
NaCl	= 24,66 %.

Der andere Niederschlag wurde in Benzol gelöst, die gelöste Substanz sedimentierte im Verlauf eines Tages. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Benzol ausgewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Angewandte Substanz = 0,3104
AgCl = 0,1466
NaCl = 19,23 %.

V b. Eine dritte Portion wurde zwei Tage auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und Chloressigester in größerem Überschuß zugegeben, die Reaktion war immer noch alkalisch. Nach dem Fällen und Auswaschen mit Petroläther wurde getrocknet. Die getrocknete Substanz war gelbbraun.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2936
AgCl = 0,1784
NaCl = 24,76 %.

Die Umsetzung des Natriumsalzes des Acetondicarbonsäuresters geht hiernach mit Chloressigester in Benzol nur langsam und unvollständig vor sich.

Natriumacetondicarbonsäureester und Acetylchlorid.

VI. Die Dinatriumverbindung des Esters wurde aus 3 g desselben, in 30 g Benzol gelöst, und 0,60 g Natrium dargestellt und 3,15 g Acetylchlorid, ebenfalls mit Benzol verdünnt, eingetragen. Schon nach kurzer Zeit setzte die gelbe, colloidale Flüssigkeit eine voluminöse Gallerte ab. Eine Probe des so erhaltenen Reaktionsproduktes verflüssigte sich beim Erwärmen, beim Abkühlen trat aber von neuem das Gel auf, das

aber nun etwas weniger voluminös war. Das ursprüngliche Gel wurde mit Benzol dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und der Rückstand in vacuo getrocknet. Er bildet eine amorphe, fast weiße Masse.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3158
Ag·Cl = 0,7426
NaCl = 95,62 %.

Das Gel enthielt, wie aus der Analyse ersichtlich, nur sehr wenig adsorpierte, organische Substanz, womit auch die Unbeständigkeit des Organosols zusammenhängt, das sich alsbald nach seiner Entstehung in das Gel verwandelt.

Natriumurethan und Sulfurylchlorid.

VII. 10 g Urethan wurden in 80 g Benzol gelöst, 2,5 g Natrium und nach der Umsetzung unter Wasserkühlung 7.6 g Sulfurylchlorid zugegeben, nach einiger Zeit fiel ein Gel aus. Beim Betrachten unter dem Mikroskop ergab sich, daß es zum Teil kristallinisch war. Die getrocknete Substanz war weiß. Versetzte man das Filtrat mit Petroläther, so fielen nach einiger Zeit Kristalle (Urethan) aus.

Na-Bestimmung:

Angew. Subst. = 0,2590
Na_2SO_4 = 0,1538
Na = 19.26 %

NaCl-Bestimmung:

Angew. Subst. = 0,1277
Ag·Cl = 0,1280
NaCl = 40,87 %

3 % Na waren an organische Komponente gebunden.

VIII. Bei diesem Versuche wurde für Sulfurylchlorid 6.67 Thionylchlorid in 20 ccm Benzol gelöst.

unter Eiskühlung zugegeben, hierbei trat eine Entwicklung von schwefliger Säure auf. Nach einiger Zeit fiel ein Gel aus, das nach dem Trocknen rein weiß war. Beim Versetzen des Filtrates mit Petroläther entstand keine Fällung, beim Eindunsten blieb ein geringer kristallinischer Rückstand, wahrscheinlich Urethan, da der Schmelzpunkt bei 48—49° lag.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2884
Ag·Cl = 0,6688
NaCl = 94,66 %.

Natriumäthylmalonsäurester und Chloressigester.

IX. In 50 g Benzol wurden 3 g Äthylmalonsäurediäthylester gelöst und 0,36 g Natrium in Drahtform zugegeben, nach kurzem Erwärmen entstand eine klare Lösung. Auf Zugabe von 1,95 g Chloressigester, in 10 ccm Benzol gelöst, wurde 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Die gelbe, neutral reagierende, opalisierende Flüssigkeit, die leicht in Gel übergeht, wurde mit Petroläther versetzt. Der Niederschlag löst sich vollständig in Benzol, zum größten Teil auch in Äther auf. Der Niederschlag wurde mit Petroläther ausgewaschen und dann getrocknet. Die getrocknete Substanz war von rötlichgelber Farbe.

NaCl-Bestimung:

Angew. Subst. = 0,3942
Ag·Cl = 0,6170
Cl = 38,71 %
NaCl = 63,92 %.

Na-Bestimmung:

Angew. Subst. = 0,3096
Na_2SO_4 = 0,2936
Na = 32,50 %

An die organische Komponente sind ca. 7 % Na gebunden.

X. 3 g Äthylmalonsäurediäthylester wurden in 50 g Äther absolutus, der über Natrium getrocknet war, gelöst und mit 0,36 g Natrium unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Natriumverbindung übergeführt. Die Umsetzung geht schon in der Kälte zum größten Teil vor sich, beim Erwärmen entsteht schon nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Auf Zugabe von in 10 ccm Äther gelöstem 1,95 g Chloressigester entstand zuerst eine rötlichgelbe opalisierende, später milchige Flüssigkeit. Diese wurde 8—10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und über Nacht stehen gelassen, Reaktion neutral. Beim Versetzen mit Petroläther entsteht ein Niederschlag, der sich in Benzol und Äther zum größten Teil löst. Der rötliche Niederschlag wurde mit Petroläther ausgewaschen. Die getrocknete Substanz war von gelber Farbe.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3020
Ag·Cl = 0,4684
NaCl = 63,31 %.

Äthylmalonsäurediäthylester und Chloracetophenon.

Der Natriumäthylmalonsäurediäthylester wurde aus 5 g des Esters, in 50 g Benzol gelöst, und 0,61 g Natrium dargestellt und 4,2 g Chloracetophenon, in 10 ccm Benzol gelöst, eingetragen. Die colloidale Lösung war blutrot, nach längerem Erhitzen wurde durch Zusatz von Petroläther das Organosol ausgefällt. Beim Stehen über Nacht hatten sich aus der über dem Niederschlag befindlichen Lösung einige Kristalle abgeschieden. Das gefällte Organosol war abfiltriert

von dunkelroter Farbe, es löste sich zum großen Teil in Benzol wieder auf und wurde beim Versetzen mit Petroläther wieder ausgefällt.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1994
Ag·Cl = 0,3848
NaCl = 78,79 %.

XII. Es wurde wie bei Versuch XI verfahren, als Lösungsmittel für Benzol wurde Äther absolutus genommen. Auf Zugabe des ebenfalls in Äther gelösten Chloracetophenons fiel festes Organosol aus, die Farbe der überstehenden Flüssigkeit war gelbrot. Das feste Organosol wurde abfiltriert, es löste sich vollständig in Benzol auf, fiel beim Versetzen mit Petroläther wieder aus, und löste sich aber auch dann noch zum Teil in Benzol wieder auf.

Das Filtrat von dem festen Organosol wurde nach längerem Erwärmen mit Petroläther versetzt. Der Niederschlag bestand aber zum größten Teil aus organischer Substanz.

NaCl-Bestimmung des festen Organosols:		Na-Bestimmung des festen Organosols:	
Angew. Subst. =	0,2760	Angew. Subst. =	0,2296
Ag·Cl =	0,4172	Na_2SO_4 =	0,2026
NaCl =	61,74 %	Na =	28,63 %.

Ca. 4 % Na sind an organische Komponente gebunden.

NaCl-Bestimmung der mit Petroläther aus dem klaren Filtrat gefällten Substanz:

Angewandte Substanz = 0,1608
Ag·Cl = 0,0236
NaCl = 5,99 %.

Äthylmalonsäurediäthylester und Sulfurylchlorid.

XIII. Zu einer Lösung von 2 g Äthylmalonsäurediäthylester in 30 g Benzol gab man 0,24 g Natrium und nach erfolgter Umsetzung eine Lösung von 0,8 g Sulfurylchlorid, in 10 ccm Benzol gelöst, hinzu. Da nach einiger Zeit Gelbildung eintrat, so wurde sofort das Organosol mit Petroläther ausgefällt. Der Niederschlag wurde dann unter einer Gasglocke abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Die getrocknete Substanz war rötlichweiß.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2278
Ag·Cl = 0,3182
NaCl = 57,02 %.

Äthylmalonsäureester und Choraceton.

XIV. 4 g Äthylmalonsäurediäthylester wurden in 30 g Benzol gelöst, 0.48 g Natrium hinzugegeben und kurze Zeit erwärmt. Zu der klaren farblosen Flüssigkeit wurde eine Lösung von 2,1 g Chloraceton in 10 ccm Benzol hinzugegeben; es entstand ohne Erwärmen eine blutrote colloidale Lösung. Der durch Versetzen mit Petroläther erhaltene Niederschlag löste sich in Benzol wieder auf, fiel beim Versetzen mit Petroläther wieder aus, und ging dann wieder mit Benzol in Lösung. Das getrocknete Organosol war von rotbrauner Farbe.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3194
Ag·Cl = 0,3436
NaCl = 43,93 %.

XV. Die Darstellung geschah wie bei Versuch XIV, als Lösungsmittel wurde für Benzol Äther absolutus angewandt. Beim Zusatz der Lösung von Chloraceton in Äther fiel festes Organosol aus, das sich in Benzol vollständig löste. Das feste Organosol wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Die getrocknete Substanz war gelb.

NaCl-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2296
Ag·Cl = 0,3334
NaCl = 59,28 %.

Über Organosole und Gele des Bromnatriums.

Die Organo-Colloide des Bromnatriums entstehen analog wie die des Chlornatriums. Durch Einwirkung von Bromessigester, Acetylbromid, Phenacylbromid u. s. w. auf die Natriumverbindungen des Malon- und Ätylmalonsäureesters und Acetondicarbonsäureesters entstehen wie bei den analogen Chlorderivatencolloidale Flüssigkeiten, aus denen durch Petroläther die Adsorptionsverbindungen des colloidalen Bromnatriums mit organischer Substanz abgeschieden wurden. Ebenso konnte auch das Auftreten der charakteristischen Bromnatrium-Gele, die denen des Kochsalzes glichen, beobachtet werden. Die Organosole des Bromnatriums sind noch labiler als jene des Chlornatriums. Diese geringe Beständigkeit äußert sich besonders in dem leichteren und rascheren Übergang vom Sol- in dem Gel-Zustand. Eine teilweise Umwandlung in die kristallinische Modifikation wird schon durch sehr geringe Mengen von Wasser veranlaßt, die sich schwer vollständig ausschließen lassen. Es ist daher auch

schwieriger, bei der Reaktion zwischen bromsubstituierten, organischen Verbindungen und Natriummalonsäureester Organosole zu erhalten, die im durchfallenden Licht völlig klar erscheinen. Spuren von Wasser verursachen schon die Ausscheidung von feinverteiltem Bromnatrium, das die colloidalen Lösungen trübt. Durch Sedimentation` oder rasches Filtrieren unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit, lassen sich diese meist geringen Trübungen in der Regel beseitigen. Die durch Petroläther in den colloidalen Lösungen erzeugten Niederschläge bestehen wesentlich aus colloidalen Bromnatrium, das jedoch stets auch organische Substanz adsorpiert enthält. Letztere besteht zum Teil aus dem Natriumsalz einer wahrscheinlich durch Kondensation entstandenen, sauren Substanz, welche der Träger der gelb-orangen Färbung der Organosole und Gele ist. Die mit Petroläther gefüllten Organosole lösen sich zum größten Teil in Benzol wieder auf.

Natriummalonsäureester und Bromessigester.

I. 5 g Malonsäureester wurden in 30 g Benzol gelöst und mit 0,7 g Natrium unter Erwärmen in die Natriumverbindung übergeführt. Zum erkalteten Reaktionsprodukt wurden 5,4 g Bromessigester gegeben. Die Mischung erwärmt sich und bedarf zur Vollendung der Reaktion keiner äußeren Wärmezufuhr.

Es entstand eine im auffallenden Licht opalisierende, orange gefärbte Flüssigkeit, die bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit fast vollständig frei von suspendiertem Bromnatrium ist und im durchfallenden Licht klar erscheint. Durch Fällung mit dem 5—6fachen Volumen leichtflüchtigen Petroläthers schied sich das

Organosol des Bromnatriums in weißen Flocken aus, die sich frisch gefällt, fast vollständig wieder in Benzol mit den ursprünglichen Eigenschaften lösten. Die Fällung wurde unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Sie bildete in trockenem Zustand eine amorphe, gelbe, leicht zerreibliche Masse, die sich nur mehr wenig in Benzol, dagegen leicht in Wasser bis auf eine geringe Trübung zu einer gelben Flüssigkeit löste. Letztere wurde wie die wässerige Lösung der analogen Chlornatriumfällungen beim Ansäuren entfärbt.

NaBr-Bestimmung:		Na-Bestimmung:	
Angew. Subst.	= 0,3670 g	Angew. Subst.	= 0,3965
Ag·Br	= 0,5398 g	Na_2SO_4	= 0,2498
NaBr	= 80,38 %	Na	= 20,48 %.

Dem gefundenen Bromnatriumgehalt entsprechen 17,9 % Na, 2,6 % Na sind daher an organische Substanz gebunden in der Adsorptionsverbindung enthalten.

Ein Additionsprodukt aus Bromessigester und Natriummalonsäureester von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_6BrNa$ im Sinne A. Michaels würde nur 29.5 % Bromnatrium enthalten. Wird die colloidale Lösung, wie sie durch Einwirkung von Bromessigester und Natriummalonester in Benzol erhalten wurde, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so verwandelt sich das Organosol in das Gel, das sich als voluminöse, orangefarbige Gallerte ausscheidet.

II. Bei den Versuchen über Organosole und Gele des Chlornatriums wurde die Einwirkung von Chloressigester auf in Ligroin dargestellten Natriummalonester beschrieben, wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, die mit Benzol eine colloidale Lösung gab. Es

war somit das Organosol des Chlornatriums, das sich in Ligroin nicht oder nur wenig löste, in feiner Verteilung abgeschieden und vom Benzol colloidal gelöst worden. Als dieser Versuch unter denselben Bedingungen mit Bromessigester ausgeführt wurde, entstand ebenfalls eine gelblich gefärbte, milchige Flüssigkeit, die aber bald sedimentierte. Das fast weiße Sediment war in Benzol unlöslich, es hatte also eine rasche Umwandelung in das Gel stattgefunden. Es wurde abfiltriert, mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Im Filtrate entstand durch Petroläther keine Fällung.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3132 g
Ag · Br = 0,4898 g
NaBr = 85,56 %.

III. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, nur fand die Einwirkung des Natriums (0,7 g) auf den Malonester (5 g) nicht in reinem Ligroin, sondern in einer Mischung von 10 g Ligroin und 20 g Benzol statt. Auf Zusatz von 5,4 g Bromessigester entstand unter Erwärmung wieder eine milchige Flüssigkeit, die ebenfalls nach einiger Zeit das gelblichweiße, in Benzol unlösliche Gel absetzte, das mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im Filtrat entstand durch Petroläther keine Fällung mehr.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2296 g
Ag · Br = 0,3696 g
NaBr = 87,97 %.

Das in fester Form bei der Reaktion ausgeschiedene Organosol des Bromnatriums ist daher im Gegensatz

zu dem unter gleichen Bedingungen entstandenen Chlornatriumsol höchst unbeständig und geht rasch in den Gelzustand über.

IV. 0,7 g Natrium wurden auf 5 g Malonester, in 30 g Xylol gelöst, zur Einwirkung gebracht und dann 5.4 g Bromessigester zugefügt. Es entstand eine klare, im reflektierten Licht opalisierende Lösung, die aber nach kurzer Zeit das Gel als voluminöse, gelbe Gallerte ausschied, die mit Xylol dekantiert, dann filtriert, mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im trocknen Zustande bildete das Gel eine amorphe, gelbe Masse.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2590
Ag·Br = 0,3722
NaBr = 74,34%.

Natriummalonsäureester und Acetylbromid.

V. Aus 0,7 g Natrium und 5 g Malonester, in 30 g Benzol gelöst, wurde die Natriumverbindung dargestellt und zu dieser 3,8 g Acetylbromid, das mit 20 g Benzol verdünnt war, portionsweise gegeben. Es entstand anfänglich die charakteristische, colloidale Lösung, die aber rasch das Gel in Gestalt einer Gallerte abschied, welche mit Benzol dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und in vacuo getrocknet und so als rosa gefärbte, amorphe Substanz erhalten wurde.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2982
Ag·Br = 0,5294
NaBr = 97,25%.

Natriummalonsäureester und Phenacylbromid.

VI. Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt. (3 g Malonester, 0,43 g Na, 30 g Benzol.) An Stelle des Acetylbromids kamen 3,8 g Phenacylbromid, in 10 g Benzol gelöst, zur Einwirkung. Die Reaktion vollzieht sich rasch ohne äußerliche Wärmezufuhr. Es entstand eine im durchfallendem Licht klare, gelbe, opalisierende Flüssigkeit, die, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, sich sofort trübte und alsbald das Organosol in weißen Flocken abschied. Sie wurden abfiltriert, in vacuo getrocknet und bildeten dann eine schwach gelbliche, amorphe, in Benzol lösliche Masse.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2982
Ag·Br = 0,5294
NaBr = 97,25 %.

VIa. Versuch wie VI, nur wurde ungefähr eine Stunde bis auf 50—60° erwärmt. Ein Teil der colloidalen Lösung wurde mit Petroläther versetzt, das ausgefällte Organosol löste sich zum größten Teil wieder als Gel aus.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3804
Ag·Br = 0,4654
NaBr = 65,80 %.

Der andere Teil der colloidalen Lösung wurde solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Organosol sich als Gel abschied. Das Gel wurde nach dem Abfiltrieren mit Benzol ausgewaschen und getrocknet.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3746
Ag·Br. = 0,4564
NaBr. = 66,82 %.

Acetondicarbonsäureester und Bromessigester.

VII. 3 g Acetondicarbonsäureester wurden in 30 g Benzol gelöst und dann 0,68 Na zugegeben. Nach der Umsetzung wurden in der Kälte 5 g Bromessigester, die in 10 ccm Benzol gelöst waren, hinzugefügt. Es entstand eine opalisierende Flüssigkeit, die mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt wurde. Die frisch gefällte Substanz löste sich wieder in Benzol auf, setzte sich aber im Verlauf eines Tages als Gel ab. Die getrocknete Substanz ist gelbweiß und unlöslich in Benzol.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3460
Ag·Br = 0,3336
NaBr = 52,60 %.

VIII. Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt, statt Bromessigester wurde eine Lösung von 5,8 g Bromacetophenon in 10 ccm Benzol zur Einwirkung gebracht. Es entstand eine colloidale Flüssigkeit, die auf Zusatz von Petroläther eine zähe, gelbe Substanz fallen ließ. Diese wurde nach dem Abfiltrieren mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3040
Ag·Br = 0,2610
NaBr = 47,03 %.

IX. Aus 0,68 g Natrium und 3 g Acetondicarbonsäureester, in 30 g Xylol gelöst, wurde die Natriumverbindung dargestellt und dann eine Lösung von 5,8 g Bromacetophenon in 10 ccm Xlyol hinzugefügt, schon nach kurzer Zeit fiel NaBr kristallinisch aus.

Urethan und Bromessigester.

X. 5 g Urethan wurden in 10 ccm Benzol gelöst, 1,25 Natrium und nach der Umsetzung 9,37 g Bromessigester zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich rosa und nach kurzer Zeit fiel eine amorphe, schwach gelbliche Substanz aus. Diese wurde nach dem Abfiltrieren mit Benzol ausgewaschen und dann getrocknet. Das Filtrat wurde eingeengt, der Rückstand war ölig.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,4684
Ag·Br = 0,6870
NaBr = 80,55%.

Athylmalonsäurediäthylester und Bromessigester.

XI. Auf 3 g Äthylmalonsäurediäthylester, in 50 g Benzol gelöst, wurden 0,36 g Natrium zur Einwirkung gebracht. Nach kurzem Erwärmen entstand eine klare Lösung. Nun wurden in der Kälte 2,8 g Bromessigester (berechnet 2,66), in 10 ccm Benzol gelöst, zugegeben. Die Umsetzung ging ohne Wärmezufuhr vor sich, nach einiger Zeit trat Gelbildung ein. Das Gel wurde abfiltriert, mit Benzol ausgewaschen und dann getrocknet im Vakuum. Die getrocknete Substanz war von gelblichroter Farbe.

NaBr-Bestimmung:		Na-Bestimmung:	
Angew. Subst.	= 0,4214	Angew. Subst.	= 0,4252
Ag·Br	= 0,5852	Na_2SO_4	= 0,2560
NaBr	= 76,18 %	Na	= 19,53 %.
		Berechnet sind Na	= 17,04 %.

2,5 % Na sind also an organische Komponente gebunden.

XII. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, als Lösungsmittel für Benzol wurde Äther angewandt, nach kurzem Erwärmen entstand eine klare Lösung. Auf Zugabe von 2,8 g (berechnet 2,66) Bromessigester in 10 ccm Äther gelöst, entstand in der Kälte ein weißer Niederschlag, der sich zum größten Teil in Benzol löste, sich dann aber bald als Gel abschied.

Das feste Organosol war getrocknet von weißer Farbe.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,3426
Ag·Br	= 0,4788
NaBr	= 76,65 %.

Äthylmalonsäurediäthylester und Bromacetophenon.

XIII. Aus 0,24 g Natrium und 2 g Äthylmalonsäurediäthylester, die in 30 g Benzol gelöst waren, wurde die Natriumverbindung dargestellt und zu dieser eine Lösung von 2,1 g Bromacetophenon in 10 ccm Benzol hinzugegeben. Bei der Reaktion trat Wärmeentwicklung auf, es wurde sofort mit Petroläther versetzt. Der frisch gefällte Niederschlag löste sich zum

Teil wieder in Benzol auf. Die getrocknete Substanz war gelbweiß.

NaBr-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,294
Ag·Br = 0,4374
NaBr = 79,55 %.

XIV. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, als Lösungsmittel wurde statt Benzol Äther absolutus angewandt. Die Reaktion ging ohne Wärmezufuhr vor sich. Sofort wurde mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt; in Benzol löste sich der Niederschlag zum Teil wieder auf und fiel beim Versetzen mit Petroläther wieder aus. Nach dem Auswaschen des Niederschlags wurde er im Vakuum getrocknet. Die getrocknete Substanz war gelbweiß.

NaBr-Bestimmung:	Na-Bestimmung:
Angew. Subst. = 0,2792	Angew. Subst. = 0,3732
Ag·Br = 0,4000	Na_2SO_4 = 0,2248
NaBr = 78,58 %	Na = 19,54 %.
	Berechnet sind 17,58 % Na.

2 % Natrium sind demnach an organische Komponente gebunden.

Über Organosole und Gele des Jodnatriums.

Wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, sind die Organosole des Bromnatriums weit weniger beständig als die des Kochsalzes. Es war daher zu erwarten, daß sich Jodnatrium noch schwieriger in colloidalem Zustande erhalten lassen würde. In der Tat ist es nur in sehr wenig Fällen gelungen, ein Organosol oder Organogel des Jodnatriums zu erhalten.

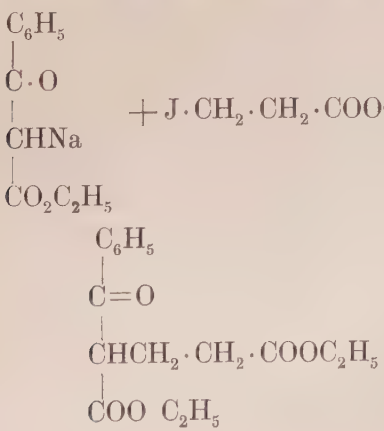
Man ließ auf in Benzol oder Xylol dargestellten

Natriummalonester Jod, in Benzol gelöst, Jodäthyl und β-Jodpropionsäureester einwirken. Stets schied sich das bei diesen Umsetzungen entstandene Jodnatrium kristallinisch aus.

Auch die Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf in Benzol dargestellten Natriumbenzoylessigester und Dinatriumacetondicarbonsäureester führte nur zu kristallinischem Jodnatrium.

I. Es wurde nun versucht, den bei der Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumbenzoylessigester entstehenden α-Benzoylglutarsäureester zu isolieren, um aus ihm die α-Benzoylglutarsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Benzoylessigester in 30 g Benzol gelöst, 0,36 g Natrium zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt bis Umsetzung erfolgt war. Nach dem Erkalten wurden 3,6 g β-Jodpropionsäureester zugegeben, in der Kälte trat keine Einwirkung ein, Reaktion alkalisch. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade fiel nach kurzer Zeit NaJ kristallinisch aus, dieses wurde abfiltriert.

Zur Gewinnung des α-Benzoylglutarsäuresters



wurden zur Entfernung des Benzols die Filtrate eingeengt und mit Wasser versetzt, es fiel ein gelbes Öl aus. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, mit Natrium sulfuricum siccum getrocknet und der Äther dann abdestilliert.

Der Benzoylglutarsäureester wurde nach Fichter und Bauer[1]) im Vakuum bei 12 mm Druck und 200 bis 210° Siedepunkt destilliert. Zur Verseifung wurden, um die Benzoylglutarsäure zu erhalten, 2,5 g Benzoylglutarsäureester mit 2 g KOH in 100 ccm H_2O gelöst und längere Zeit geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde mit SO_4H_2 schwach angesäuert und dann mit Äther und Äther aceticus ausgeschüttelt. Beim Verdunsten bildeten sich Kristalle. Schmelzpunkt 125°. Das Produkt war Benzoylbuttersäure[2]), von Anger zuerst dargestellt, bei der Verseifung mußte also CO_2 abgespalten worden sein.

Bei einer zweiten Verseifung wurde der Äther im Vakuum abdestilliert, man erhielt so ein wenig gefärbtes Öl, wahrscheinlich Benzoylglutarsäure. In einer Kältemischung erstarrte es, bei der Berührung mit der Luft fing es schon nach kurzer Zeit an zu schäumen, das erhaltene Produkt war dann Benzoylbuttersäure. Wird das Öl erwärmt, so tritt das Aufschäumen sofort ein, die Masse erstarrt dann nach kurzer Zeit.

Es wurde nun versucht, durch Behandlung der Benzoylbuttersäure mit Phosphortrisulfid zu einem Penthiophen-Derivat zu gelangen.

1 g Benzoylbuttersäure wurde mit 0,75 g Phosphortrisulfid auf 170° erwärmt, dann im Wasserdampfstrom

1) Ber. chem. Ges. 31, 2001.
2) Ber. chem. Ges. 24, 319.

destilliert, es ging ein widerlich, penetrant riechendes Öl mit über, aber in nur so geringer Menge, daß eine nähere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Dasselbe Resultat ergab die Einwirkung von 1 Teil Phosphortrisulfid auf 1 Teil benzoylbuttersaures Natrium bei 220°.

Äthylmalonsäurediäthylester und Jodpropionsäureester.

II. 2 g Äthylmalonsäurediäthylester wurden in 30 g Benzol gelöst und 0,24 g Natrium hinzugegeben, nach kurzem Erwärmen entstand eine klare Lösung. Hierauf wurden ohne zu Erwärmen 2,4 g Jodpropionsäureester, in 10 ccm Benzol gelöst, hinzugegeben. Die Flüssigkeit fing nach einiger Zeit an zu sedimentieren, unter dem Mikroskop bei 350facher Vergrößerung betrachtet, ergab sich, daß das Sediment völlig amorph war. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Benzol ausgewaschen. Die getrocknete Substanz war rein weiß.

NaJ-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,4540
AgJ = 0,6300
NaJ = 88,61 %.

III. Wie der vorhergehende Versuch ausgeführt, auf Zugabe von 2,4 g Jodpropionsäureester entstand eine milchige colloidale Lösung. Diese wurde sofort mit Petroläther versetzt, der Niederschlag setzte sich nach kurzer Zeit zu Boden, er war zum größten Teil unlöslich in Benzol. Getrocknet war die Substanz weiß.

NaJ-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,4442
AgJ = 0,4368
NaJ = 62,79 %.

IV. 2 g Äthylmalonsäurediäthylester wurden in 30 g Äther gelöst und zuerst 0,24 g Natrium, dann 2,4 g Jodpropionsäureester, mit 10 ccm Äther verdünnt hinzugegeben. Die Umsetzung ging in der Kälte vor sich, es entstand eine milchige colloidale Lösung, die sofort mit Petroläther versetzt wurde. Das gefällte Organosol löste sich nur zum Teil in Benzol auf. Die getrocknete Substanz war weiß.

NaJ-Bestimmung:		Na-Bestimmung:	
Angew. Subst.	= 0,2786	Angew. Subst.	= 0,4982
AgJ	= 0,3784	Na_2SO_4	= 0,2408
NaJ	= 86,72%	Na	= 15,68%.
		Berechnet sind	13,33%.

2,3% Na sind also an organische Komponente gebunden.

Versuche zur Darstellung von Organosol und Gel des Natriumsulfates.

Natriummalonester und Äthylsulfat.

I. Aus 5 g Malonester, in 100 ccm Benzol gelöst, und 0,7 g Natrium wurde Natriummalonester hergestellt. Auf Zugabe von 4,8 g Äthylsulfat entstand ein amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löste, nach einiger Zeit aber wieder ausfiel. Dieser Niederschlag löste sich aber jetzt nur noch zum Teil beim Erwärmen auf. Die getrocknete Substanz war von rötlicher Farbe. Sämtliche quantitativen Schwefelbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,1859
Na_2SO_4	= 0,1022
Na	= 17,74%.

SO_4-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3208
$BaSO_4$ = 0,4128
SO_4 = 52,99% $C_2H_5SO_4Na$ = 81,96%.

Das ausgeschiedene Gel war Äthylnatriumsulfat mit etwas organischer Substanz, und nicht Natriumsulfat.

II. Dieser Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt mit dem Unterschiede, daß das Organosol durch Hinzufügen eines mehrfachen Volumens Petroläthers ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Petroläther ausgewaschen und dann getrocknet. Das ausgefällte, getrocknete Organosol war von rötlicher Farbe.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2760
Na_2SO_4 = 0,1450
Na = 17,03%.

SO_4-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2262
$BaSO_4$ = 0,2559
SO_4 = 46,6% $NaC_2H_5SO_4$ = 71,86%.

Die getrocknete Substanz wurde in Alkohol absolutus gelöst, filtriert und mit Petroläther versetzt, nach einiger Zeit kristallisierten gelbe Tafeln aus.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1302
Na_2SO_4 = 0,0618
Na = 15,5%.

Berechnet sind aus Äthylnatriumsulfat = 15,55% Na.

III. Wurde wie Versuch I ausgeführt. Auf Zusatz des Äthylsulfats entstand zuerst eine opalisierende Flüssigkeit, die sich nach längerem Erhitzen beim Erkalten trübte. Beim Erwärmen auf 50° wurde sie wieder klar, bei sehr langem Erhitzen bis zum Sieden setzte sich das Gel fest an den Wandungen ab. Das Gel wurde mit Benzol ausgewaschen und getrocknet, es war von rötlicher Farbe und in Alkohol nicht mehr vollständig löslich.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2704
Na_2SO_4 = 0,1418
Na = 17,01 %.

SO_4-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,4402
$BaSO_4$ = 0,5888
SO_4 = 55,04 % $NaC_2H_5SO_4$ = 85,23 %.

Malonester und Methylsulfat.

IV. Eine Lösung von Natriummalonsäureester, aus 5 g Ester in 30 ccm Benzol und 0,7 g Natrium hergestellt, wurde mit 2 g Methylsulfat versetzt, es entstand eine opalisierende Flüssigkeit. Beim Erwärmen der colloidalen Lösung entstand nach kurzer Zeit ein Gel von rötlicher Farbe. Auf Zusatz von Petroläther entstand ein gelber Niederschlag.

SO_4-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,4427
$BaSO_4$ = 0,4974
SO_4 = 46,26 $NaCH_3SO_4$ = 64,58 %.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2602
Na_2SO_4 = 0,4424
Na = 19,05 %.

V. 5 g Malonester wurden in 100 g Benzol gelöst und mit 0,7 g Natrium in Drahtform versetzt. Nach längerem Erwärmen ging die Umsetzung vor sich. Auf Zugabe von 3,8 g Methylsulfat entstand eine colloidale Lösung, hieraus schied sich nach einigem Erwärmen ein Gel ab, das getrocknet von rötlicher Farbe war.

Na-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2161
Na_2SO_4 = 0,3744
Na = 18,69 %.

SO_4-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,3465
$BaSO_4$ = 0,4560
SO_4 = 54,17 % $NaCH_3SO_4$ = 71,44 %.

Bei sämtlichen Versuchen erhielt man colloidales $C_2H_5NaSO_4$, ein colloidales Na_2SO_4 darzustellen, ist nicht gelungen.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, für die Anregung zu den vorliegenden Arbeiten und die vielfachen Ratschläge bei der Anfertigung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Julius Theodor Kühn, wurde geboren am 17. Oktober 1877 zu Haspe, Kreis Hagen i. W., als Sohn des Kaufmanns Julius Kühn und seiner Ehefrau Friederike, geb. Holthoff, ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit, Religion evangelisch.

Ich besuchte das Gymnasium zu Hagen i. W., nach Erlangung des Befähigungsnachweises für den einjähr.-freiwill. Militärdienst widmete ich mich dem Apothekerberuf, bestand im März 1898 die Apothekergehilfenprüfung in Speyer und konditionierte die 3 folgenden Jahre in Lorsch (Hessen), Annen i. W. und Dortmund i. W.

Im S.-S. 1901 studierte ich an der Universität in Straßburg, im W.-S. 1901/02 und S.-S. 1902 in Tübingen, bestand im Oktober 1902 in Tübingen das Apotheker-Staatsexamen, studierte dann im W.-S. 1902/03 in Straßburg. Vom 1. April 1903 bis 1. Oktober 1903 diente ich als Einjährig-Freiwilliger beim Inf.-Regt. 143 zu Straßburg im Elsaß, vom 1. Oktober 1903 bis 1. April 1904 diente ich als einjähr.-freiwill. Militärapotheker in Erlangen und Ingolstadt. Vom S.-S. 1904 bis inklusive W.-S. 1906/07 studierte ich an der Universität in Erlangen Chemie und Nahrungsmittelchemie, bestand im April 1905 das chemische Verbandsexamen und De-

zember 1906 das Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker.

Während meines Studiums hörte ich die Vorlesungen von folgenden Dozenten. a) Straßburg: Braun, Fittig, Schaer, Graf zu Solms-Laubach, Jost, Erlenmeyer, Kreutz; b) Tübingen: Paul, v. Vöchting, Paschen, Wedekind, Bülow, Dimroth, Mayer, Wagner; c) Erlangen: Paal, Lenk, Gutbier, Gerhardt, Busch, Solereder, Specht, Wiedemann.

Seit dem 1. Februar 1907 bin ich als I. Assistent am chemischen Untersuchungsamt der Stadt Dortmund angestellt.